

**Kationenaustausch in  $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ -Einkristallen im Kontakt mit Rb-haltigen Nitratschmelzen zur Erzeugung von mikrooptischen Strukturen**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

vorgelegt dem Rat der Fakultät Bauingenieurwesen  
der Bauhaus-Universität Weimar

von Dipl.-Phys. Robert Wellendorf  
geboren am 02.06.1966 in Magdeburg

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	4
<b>2.</b>	<b>Eigenschaften und Struktur des Kaliumtitanylphosphats (KTP) sowie seine Eignung zum Kationenaustausch</b>	8
2. 1	Ausgewählte Eigenschaften	8
2. 2	Strukturbetrachtungen und Kalium-Beweglichkeiten	8
2. 3	Thermodynamische und kinetische Grundlagen des Ionenaustauschs in KTP-Einkristallen	11
<b>3.</b>	<b>Charakterisierung der verwendeten KTP-Einkristalle und Untersuchungsmethoden</b>	12
3. 1	Flux-Verfahren zur Herstellung von KTP-Einkristallen	12
3. 2	Piezoelektrischer Effekt	13
3. 3	Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX)	14
3. 4	Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	17
3. 5	Impedanzmessungen an Kristallen mit hoher sowie niedriger K-Beweglichkeit	20
3. 6	Charakterisierung der Einkristalle nach dem Ionenaustausch	26
3. 6. 1	Konzentrationsprofile, Diffusionsgleichung und verwendeter Lösungsansatz	26
3. 6. 2	Boltzmann-Matano-Analyse der Konzentrationsprofile	26
3. 6. 3	Charakterisierung der Rauigkeit der ionenausgetauschten KTP-Einkristalloberflächen	27
3. 6. 4	Untersuchungen der Brechzahlerhöhung mit der m-Linienspektroskopie	30
<b>4.</b>	<b>Thermische Untersuchungen an den verwendeten Nitratschmelzen</b>	31
4. 1	Kriterien für die Auswahl der verwendeten Nitratschmelzen	31
4. 2	DTA- und TG-Untersuchungen der Nitratschmelzen	33
<b>5.</b>	<b>Untersuchungen zum Kationenaustauschverhalten</b>	35
<b>5. 1</b>	<b>Experimentelle Bedingungen für den Ionenaustausch an KTP-Einkristallen im Kontakt mit Nitratschmelzen</b>	35
<b>5. 2</b>	<b>Ionenaustausch mit RbNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Nitratschmelzen</b>	36
5. 2. 1	Rb/K-Austausch bei verschiedenen Temperaturen	36
5. 2. 1. 1	Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche	39
5. 2. 1. 2	Rb/K-Diffusionskoeffizienten und ihre Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP	43
5. 2. 1. 3	Temperaturabhängigkeit der Rb/K-Diffusionskoeffizienten	49
<b>5. 3</b>	<b>Einfluß von mehrfach geladenen Kationen in der Nitratschmelze auf den Rb/K-Ionenaustausch</b>	51
5. 3. 1	Ergebnisse zum Rb/K-Austausch mit zweiwertigen Kationen in der Nitratschmelze	52
5. 3. 1. 1	Untersuchungen mit Ba <sup>2+</sup> -haltigen Nitratschmelzen	52

5. 3. 1. 1. 1	Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche	53
5. 3. 1. 1. 2	Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen	54
5. 3. 1. 2	Untersuchungen mit $\text{Pb}^{2+}$ - und $\text{Ba}^{2+}$ -haltigen Nitratschmelzen	57
5. 3. 1. 2. 1	Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche	57
5. 3. 1. 2. 2	Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen	60
5. 3. 2	Ergebnisse zum Rb/K-Austausch mit dreiwertigen Kationen in der Nitratschmelze	62
5. 3. 2. 1	Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche	63
5. 3. 2. 2	Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen	64
<b>5. 4</b>	<b>Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Fremdkationenengehalt</b>	<b>66</b>
<b>5. 5</b>	<b>Anisotropie der Rb/K-Austauschgeschwindigkeit - Vergleich der Rb/K-Diffusionskoeffizienten in b- und c-Richtung</b>	<b>73</b>
5. 5. 1	Vergleich der Rb/K-Diffusionskoeffizienten in b- und c-Richtung	73
5. 5. 2	$\text{RbNO}_3\text{-KNO}_3$ -Schmelzen	73
5. 5. 2. 1	Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche	73
5. 5. 2. 2	Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen	75
5. 5. 3	Einfluß mehrfach geladener Kationen auf das Rb/K-Austauschverhalten der y-Oberflächen	76
5. 5. 3. 1	Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche	76
5. 5. 3. 2	Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen	77
<b>6.</b>	<b>Realisierung eines optischen Gitters</b>	<b>78</b>
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>88</b>
<b>8.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>

## 1. Einleitung

Kaliumtitanylphosphat ( $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ ; kurz „KTP“) ist ein für aktive integriert-optische Bauelemente bekanntes und genutztes Substrat mit großen nichtlinearen Koeffizienten [1], durch die es speziell für die Frequenzverdopplung der Strahlung von Nd-YAG-Lasern bei  $\lambda=1,064 \mu\text{m}$  geeignet ist.

Für aktive integriert-optische Bauelemente sind Materialien, mit hohen linearen elektrooptischen [2] sowie niedrigen Dielektrizitätskonstanten, die eine effiziente hochfrequente elektrooptische Modulation ermöglichen, geeignet. Daneben sollte das Material hinsichtlich einer Mikrostrukturierung mittels Ionenaustausch die optimierten Ionentransporteigenschaften eines Festelektrolyten aufweisen, der im Kontakt mit der ionenliefernden Nitratschmelze chemisch hinreichend beständig ist.

Einkristalline Festelektrolyte, die mobile, frei bewegliche Ionen in hinreichender Menge enthalten, und deren Ionenbeweglichkeiten stark von der Kristallrichtung abhängen, sind im allgemeinen für die Realisierung der gewünschten optischen Anwendungen die geeignetsten Substratmaterialien, da durch die anisotropen Ionentransporteigenschaften scharf begrenzte mikrooptische Strukturen erzeugt werden können.

Ein in diesem Zusammenhang zu nennender Festelektrolyttyp sind die Hollandite, Minerale mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ba}_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  ( $x \leq 2$ ) deren Struktur „Tunnel“ aufweist, die parallel zur kristallographischen c-Achse liegen. Diese „Tunnel“ ermöglichen einen quasi-eindimensionalen Alkaliionentransport, was sich in einer hohen Anisotropie der Ionenleitung bemerkbar macht. Auch alkalihaltige Titanate wie  $\text{A}_x(\text{B}, \text{Ti})_8\text{O}_{16}$  mit A: Alkalimetall, B: Mg, Zr, Ga, etc. besitzen die Struktur von Hollanditen [3].

$\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ - und  $\text{K}(\text{TiO})\text{AsO}_4$ -Einkristalle sind aufgrund ihrer beweglichen K-Ionen und ihrer Struktur ebenfalls zur Gruppe der anisotropen Festelektrolyte zu zählen, wobei  $\text{K}(\text{TiO})\text{AsO}_4$  im Vergleich zu  $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$  stark toxisch ist.

Im Gegensatz zu Oxidkristallen mit Hollanditstruktur ist KTP für optische Anwendungen verwendbar, kommerziell verfügbar sowie technologisch unbedenklich einsetzbar.

Eine durch die „Tunnel“-Struktur zu erwartende Anisotropie der K-Leitfähigkeit wurde schon von Furusawa et al. [4] beobachtet ( $\sigma_c/\sigma_a \approx 2000/1$ ). Die hohe K-Leitfähigkeit in [001]-Richtung läßt eine hohe Rb/K-Austauschgeschwindigkeit in dieser Richtung der orthorhombischen KTP-Struktur erwarten.

Zur Erzeugung von speziellen optischen Phasengittern, wo durch periodische Brechzahländerungen im oberflächennahen Volumenbereich des einkristallinen Substratmaterials Beugungseffekte realisiert werden können, sind extrem anisotrope Ionenaustauscheigenschaften erforderlich. Das quantitative Ionenaustauschverhalten bzw. systematische Studien zum Ionendiffusionsprozeß im KTP als technologische Grundlagen sind unbekannt.

Die Verwendung von Streifenmasken, die auf einer (001)-Kristalloberfläche aufgebracht sind, und die Anisotropie der Ionenaustauschgeschwindigkeit sollten die Herstellung von tiefen und sehr

schmalen Phasen-Zonen mit erhöhtem Brechungsindex auf technologisch einfache Weise, ohne die apparativ aufwendige Realisierung von elektrischen Hilfsfeldern, ausschließlich durch thermischen Kationenaustausch ermöglichen. Bei periodischer Anordnung sollten diese Brechzahlprofile als optisches Phasengitter wirken.

KTP ist für diese spezielle Anwendung, ein außerordentlich attraktives Substratmaterial. Bei titaneindiffundierten Streifenwellenleitern in  $\text{LiNbO}_3$ , einem alternativen Material, ist die Diffusionskonstante in lateraler Richtung doppelt so groß wie in Tiefenrichtung ( $2D_c \approx D_b$ ) [5], weshalb es nicht gut für die Erzeugung von Phasen-Zonen-Strukturen geeignet ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Ionenaustauschverhalten von KTP-Einkristallen, d. h. von ferroelektrischen Kristallen mit einer durch Spontanpolarisation gegebenen polaren c-Achse des orthorhombischen Kristallsystems insbesondere in dieser c-Richtung im Vergleich zur unpolaren kristallographischen Raumrichtung b untersucht. Der Charakterisierung thermodynamischer und kinetischer Aspekte des Ionenaustauschs wird hierbei ein breiter Raum zur Verfügung gestellt, um das Verhalten des KTP eingehend zu analysieren und so für bereits bekannte Anwendungen, z. B. optische Wellenleiter (Bierlein et al. [6]), weitere Möglichkeiten einer Optimierung aufzuzeigen sowie um optimierte integriert-optische Bauelemente für verschiedene neuartige Anwendungsfelder herstellen zu können. Dies ist erforderlich, da dem Prozeß des Ionenaustauschs in der Struktur des KTP bisher nur wenig Aufmerksamkeit zuteil wurde und in der Technologie der Wellenleiterherstellung die Frage nach dem zeitlichen Ablauf des Ionenaustauschprozesses bisher nur eine untergeordnete Rolle spielt. Daneben ist die genaue Kenntnis des Ausgangsmaterials, seiner Ionenleitfähigkeit und Defektdichte für einen optimierten Ionenaustausch von zentraler Bedeutung.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag dementsprechend auf der Analyse des Rb/K-Gegendiffusionsprozesses in Abhängigkeit von der kristallographischen Richtung, wobei ein Temperaturbereich von 300 - 450 °C ausgewählt wurde. Die Untersuchungsergebnisse des Ionenaustausches werden mit den Ergebnissen von vorausgehenden Leitfähigkeitsuntersuchungen an unausgetauschten KTP-Einkristallen verglichen. So wurden zum einen KTP-Einkristalle mit einer Ionenleitfähigkeit von  $7,9 \cdot 10^{-4}$  S/cm und zum anderen von  $6,3 \cdot 10^{-5}$  S/cm (400 °C) verwendet. Es wurden insbesondere der jeweilige Austauschgrad und der Rb/K-Diffusionskoeffizient der KTP-Einkristalle nach dem Kontakt mit Nitratschmelzen verschiedener Zusammensetzung, in Abhängigkeit von der Austauschzeit und der Temperatur untersucht.

Nitratschmelzen sind für derartige Austauschprozesse besonders geeignet, da sie niedrige Schmelzpunkte besitzen und es so möglich ist, moderate Austauschtemperaturen zu realisieren, die sowohl vom Energieaufwand, wie auch für die Beständigkeit der Kristalle von Vorteil sein sollten.

Es interessierte vor allem die Anisotropie der Rb/K-Austauschgeschwindigkeit sowie die zu erwartende Abhängigkeit der Rb/K-Austauschgeschwindigkeit bzw. des Rb/K-Diffusionskoeffizienten von der Rb-Konzentration im KTP-Einkristall bzw. in der Nitratschmelze. Ergänzend wird der Einfluß zusätzlicher mehrfach geladener kristallfremder Kationen, wie Barium, Blei, Lanthan und Wismut auf den Ionenaustauschprozeß, und den Zusammenhang zwischen der Rb/K-Austauschgeschwindigkeit und der Zahl der in den Kristall eingebrachten Vakanzen, untersucht.

Der Einfluß des Bariums ist bekannt [7] - [11]. Es zeigte sich, daß Bariumionen in der Nitratschmelze dazu führten, daß die Reproduzierbarkeit beim Ionenaustausch hinsichtlich Austauschgrad und Eindringtiefe des Rubidiums erhöht wird, wobei dies auf den Einfluß definiert erzeugter Vakanzen zurückgeführt wird [7], [11]. Durch die Zugabe eines zweiwertigen Kations ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) wird der nachteilige Einfluß der unkontrollierten Variation der Ionenleitfähigkeit (Defektdichte) des KTP-Ausgangssubstrates verringert [12].

Die Kenntnis des Einflusses von  $\text{Ba}^{2+}$  nutzend, wurde  $\text{Pb}^{2+}$ , das eine höhere Polarisierbarkeit als  $\text{Ba}^{2+}$  hat, zur Schmelze zugesetzt, denn der Einfluß von  $\text{Pb}^{2+}$  auf den Rb/K-Austausch im KTP, wurde bisher nicht untersucht [13]. Eine höhere Polarisierbarkeit sollte bei gleichem Austauschgrad zu einer größeren Brechzahländerung im KTP führen.

Die Suche nach Möglichkeiten, die Rb/K-Austauschgeschwindigkeit zu erhöhen, führte desweiteren zu dreiwertigen Ionen. Solche Ionen wurden unter dem Gesichtspunkt der Nitratschmelze hinzugefügt, daß ein verstärktes Einbringen von Vakanzen zu einem erhöhten Austausch von  $\text{K}^+$  gegen  $\text{Rb}^+$  im KTP führen sollte. Die grundsätzliche Frage, die sich in diesem Zusammenhang stellt, ist, ob dreiwertige Ionen mittels eines Ionenaustauschprozesses, der durch Kontakt des KTP mit den Nitratschmelzen realisiert wird, in das KTP eingebaut werden können.

Bierlein beschrieb in [7] und [10] daß die mögliche Brechzahlerhöhung beim Ionenaustausch mit der Annäherung des Ionenradius des zugesetzten divalenten Ions an den Ionenradius des Kaliumions zunimmt. Bei einer Übertragung dieses Ergebnisses auf dreiwertige Ionen erscheint es sinnvoll,  $\text{Bi}^{3+}$  bzw.  $\text{La}^{3+}$  auszuwählen, denn nur diese besitzen Ionenradien, die dem des  $\text{K}^+$  nahe kommen.

Bisher wurden sehr widersprüchliche Brechzahlerhöhungen an der KTP-Oberfläche für die verschiedenen kristallographischen Richtungen angegeben. So beschrieb Bierlein [7] für ionenaustauschtes KTP, daß  $\Delta n_x = \Delta n_y = \Delta n_z$  gilt. Buritskii [14] erwähnt stattdessen, daß  $\Delta n_x / \Delta n_z \approx 2$  beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu wird in der vorliegenden Arbeit vorzugsweise die Anisotropie der Diffusionsgeschwindigkeiten betrachtet sowie ein direkter Bezug zwischen der Anisotropie der Diffusionsgeschwindigkeit und der Struktur hergestellt.

Da KTP aktuell noch ein sehr teures Substratmaterial ist (0,5 cm<sup>2</sup>, 6 Seiten poliert; Preis: 559,- DM - Juni 1998), konnten die oben genannten experimentellen Leitlinien verständlicherweise nur mit einer begrenzten Einkristallanzahl verfolgt werden.

Im 2. Kapitel werden die Struktur sowie einige ausgewählte Eigenschaften von KTP-Einkristallen vorgestellt und die thermodynamischen bzw. kinetischen Grundlagen des Ionenaustauschs im KTP erläutert. Im sich anschließenden Kapitel 3 wird die Charakterisierung der eingesetzten KTP-Einkristalle hinsichtlich verschiedener Eigenschaften, wie Ionenleitfähigkeit und Oberflächenrauigkeit sowie der dazu erforderlichen Untersuchungsmethoden dargestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit thermischen Untersuchungen der verwendeten Nitratschmelzen mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) und der Differential-Thermoanalyse (DTA).

Im 5. Kapitel werden die experimentellen Bedingungen und die Ergebnisse des Ionenaustauschs beschrieben und diskutiert. Als Gliederungsprinzip wurde die chemische Zusammensetzung der Ni-

tratschmelze gewählt, wobei die KTP-Einkristalle zunächst in Kontakt mit einfach, dann mit zweifach und schließlich mit dreifach geladenen Kationen gebracht wurden.

In Kapitel 6 wird experimentell die Erzeugung von Beugungsgittern mittels des Ionenaustausches in Kontakt mit einer Nitratschmelze, die einen maximalen Rb/K-Austauschgrad mit einer maximalen Anisotropie der Diffusion kombiniert, unter Verwendung einer mikrostrukturierten KTP-Oberfläche beschrieben.

## 2. Eigenschaften und Struktur des Kaliumtitanylphosphats (KTP) sowie seine Eignung zum Kationenaustausch

### 2.1 Ausgewählte Eigenschaften

Die Brechungsindizes des KTP können mit der Sellmeier-Gleichung

$$n_i^2 = \frac{A+B}{1-C/\lambda^2} - D\lambda^2, \quad i = x, y, z \quad (1)$$

wellenlängenabhängig beschrieben werden. In [5] sind die entsprechenden Sellmeier-Koeffizienten A, B, C und D für die orthogonalen Kristallrichtungen angegeben (s. Tab. 1).

	A	B	C	D
$n_x$	2,16747	0,83733	0,04611	0,01713
$n_y$	2,19229	0,83547	0,04970	0,01621
$n_z$	2,25411	1,06543	0,05486	0,02164

**Tab. 1:** Sellmeier-Koeffizienten des KTP (aus [5])

In Tab. 2 sind die KTP-Brechzahlen für die Wellenlängen  $\lambda=632,8$  nm und  $\lambda=514,5$  nm, die für die Angabe der erzeugten Brechzahländerung an der Probenoberfläche üblicherweise verwendet werden, aufgeführt:

	$\lambda=632,8$ nm	$\lambda=514,5$ nm
$n_x$	1,76264	1,78238
$n_y$	1,77191	1,79348
$n_z$	1,86548	1,89535

**Tab. 2:** Brechzahlen des KTP bei  $\lambda=632,8$  nm und  $\lambda=514,5$  nm

Die Dichte des KTP liegt zwischen  $\rho=2,945$  g/cm<sup>3</sup> [15] und  $\rho=3,055$  g/cm<sup>3</sup> [16]. Eigene Messungen an den in dieser Arbeit verwendeten KTP-Einkristallen der Firma Castech-Crystals (Fujian, China) mittels Auftriebsmethode ergaben eine Dichte von  $\rho=3,03$  g/cm<sup>3</sup>.

Die Curie-Temperatur wird von Loiacono et al. [17] mit 934 °C angegeben.

### 2.2 Strukturbetrachtungen und Kalium-Beweglichkeiten

KTP hat eine orthorhombische Kristallstruktur und gehört zur Kristallklasse mm2. Demzufolge besitzt KTP zwei zueinander senkrechte Spiegelebenen, deren Schnittlinie eine zweizählige polare Drehachse, die c-Achse, ist [18]. Von Shi [16] werden folgende Gitterkonstanten angeführt:

$$a_0 = 12,826 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$b_0 = 6,409 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$c_0 = 10,602 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Helixartig angeordnete  $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}$ -Oktaederketten in c-Richtung, die durch  $[\text{PO}_{4/2}]^+$ -Tetraederketten miteinander verbunden sind [7], bilden im KTP ein negativ geladenes Netzwerk mit einem dominant kovalenten Bindungsanteil, an das die K-Ionen vorzugsweise elektrostatisch gebunden sind. Das Netzwerk weist zwei verschiedene K-Plätze (K1, K2) auf, die sich durch unterschiedliche Sauerstoffkoordinationen ( $\text{KZ}_{\text{K1}}=8$ ,  $\text{KZ}_{\text{K2}}=9$ ) unterscheiden. In der Nachbarschaft jedes K-Ions existieren vier K-Ionen mit der jeweils anderen Sauerstoffkoordination, so daß die K1-K2-Plätze



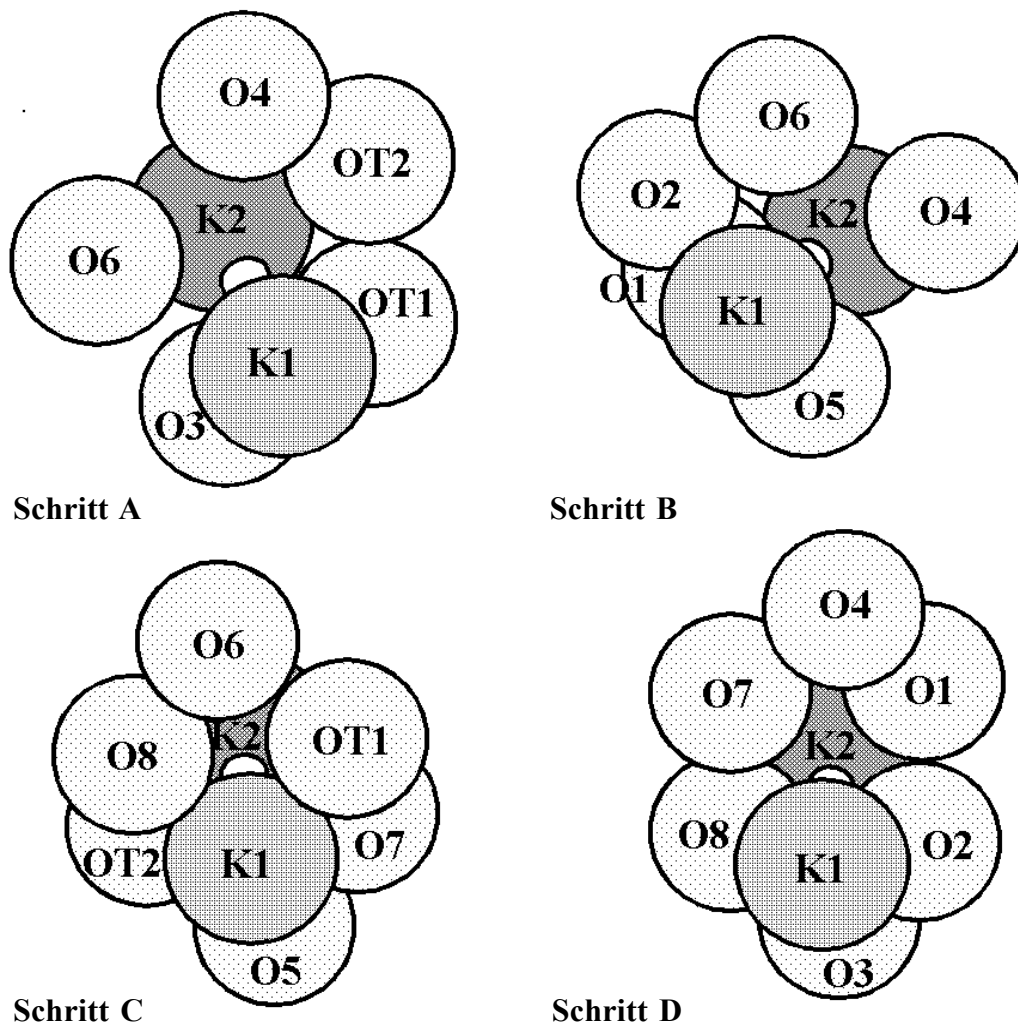
alternieren. Die Sauerstoffanionen der Oxokoordinationspolyeder tragen mehr oder weniger delokalisierte negative Ladungen.

Bei den  $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}$ -Oktaederketten alternieren lange und kurze Ti-O-Bindungen, woraus eine spontane Polarisation des KTP in c-Richtung resultiert.

Das Verständnis der Ionendiffusion basiert auf der Kenntnis der strukturellen Umgebung des wandernden Ions, wobei als Grundlage für die Bewegung eines K-Ions die Existenz von K-Vakanzen oder von Zwischengitterplätzen gegeben sein muß.

Qualitativ wurde die Anisotropie der K-Leitfähigkeit schon von Furusawa et al. [4] beschrieben. Eine Angabe zur Sauerstoffumgebung der „Flaschenhalse“, d. h. der die Diffusion begrenzenden Öffnungen wurde in [4] aber nicht gemacht. Desweiteren sind die Sprungabstände zwischen den beiden verschiedenen K-Plätzen sowie die Ionenradien der in die Berechnung einbezogenen Ionen nur unvollständig angegeben.

Die Sauerstoffumgebung der Flaschenhalse der KTP-Struktur ist in Abb. 1 dargestellt. Die abgeleiteten Parameter für die vier verschiedenen Diffusionsschritte im KTP sind in Tab. 3 angegeben.



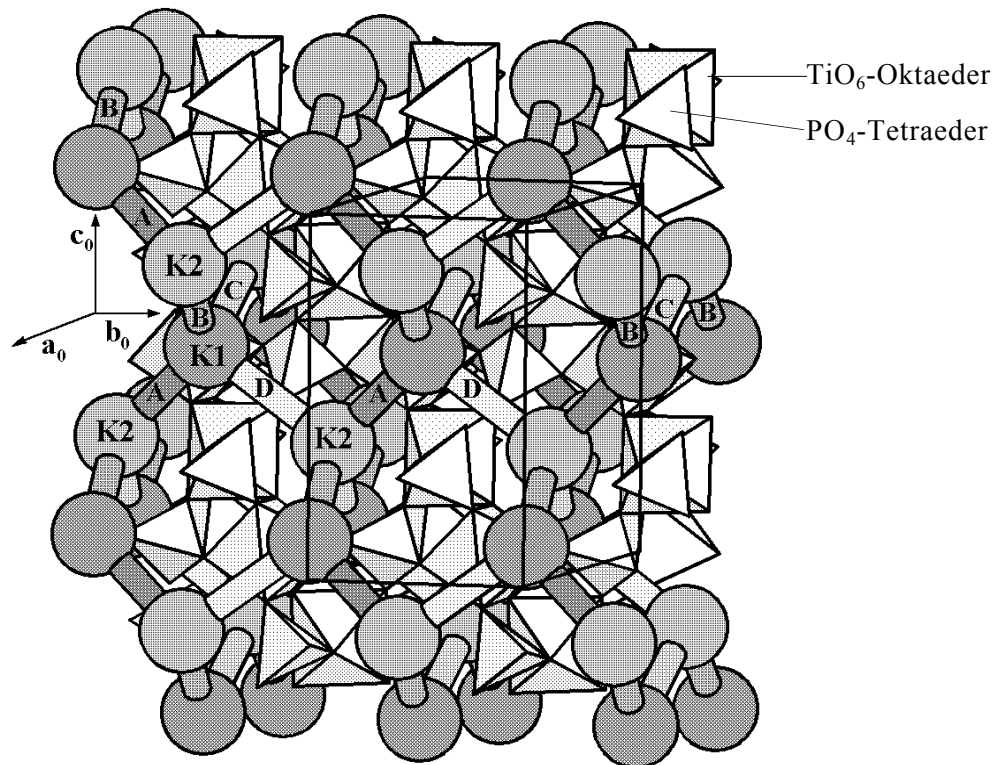
**Abb. 1:** „Flaschenhalse“ zwischen benachbarten K1-K2-Plätzen für die vier verschiedenen Diffusionsschritte; Darstellung mit Hilfe des Programms ATOMS [19]

Diffusions- schritt	Winkel in bezug auf die (001) Ebene	ungefähre Richtung	angrenzender Sauerstoff	K1-K2 Abstand	Radius $r_D$ des „Flaschenhalses“
<b>A</b>	$\approx 45^\circ$	$[021]$ , $[0\bar{2}1]$	O(3), O(4), O(6), O(T1), O(T2)	3,82 Å	1,32 Å
<b>B</b>	$\approx 42^\circ$	$[101]$ , $[10\bar{1}]$	O(1), O(2), O(4), O(5), O(6)	3,92 Å	1,28 Å
<b>C</b>	$\approx 37^\circ$	$[101]$ , $[10\bar{1}]$	O(7), O(8), O(T1), O(T2)	4,37 Å	0,89 Å
<b>D</b>	$\approx 36^\circ$	$[021]$ , $[0\bar{2}1]$	O(1), O(2), O(7), O(8)	4,59 Å	0,71 Å

**Tab. 3:** Parameter möglicher Diffusionsschritte, K1-K2-Abstände und „Flaschenhalse“ in der KTP-Struktur,  $r_{O^{2-}} = 1,40$  Å,  $r_{K^+} = 1,51$  Å [20]

Ersichtlich werden aus Tab. 3 die Bewegungsrichtung während eines Diffusionsschrittes, sowie die Sauerstoffanionen des Netzwerkes, die die Bewegung zwischen den beiden K-Plätzen K1 und K2 begrenzen. Jeder Diffusionsschritt ist durch einen Sprungabstand sowie den Radius eines „Flaschenhalses“ charakterisiert, der sich aus dem maximalen Radius einer idealen Kugel, die durch den Tunnel aus Sauerstoffanionen ( $r_{O^{2-}} = 1,40$  Å [20]) zwischen den K-Plätzen paßt, ergibt. Die Strukturdaten und Atombezeichnungen wurden Thomas et al. [21] entnommen und in das Programm ATOMS eingearbeitet, mit dessen Hilfe, durch Suche nach K1- bzw. K2-Plätzen, die Sauerstoffumgebungen bestimmt wurden.

Ein langreichweitiger Ionentransport erfordert die Kombination aufeinanderfolgender Diffusionsschritte mit einer effektiven Komponente in einer relevanten Kristallrichtung. Die möglichen Kombinationen von einzelnen Diffusionsschritten sind in Abb. 2 gezeigt.



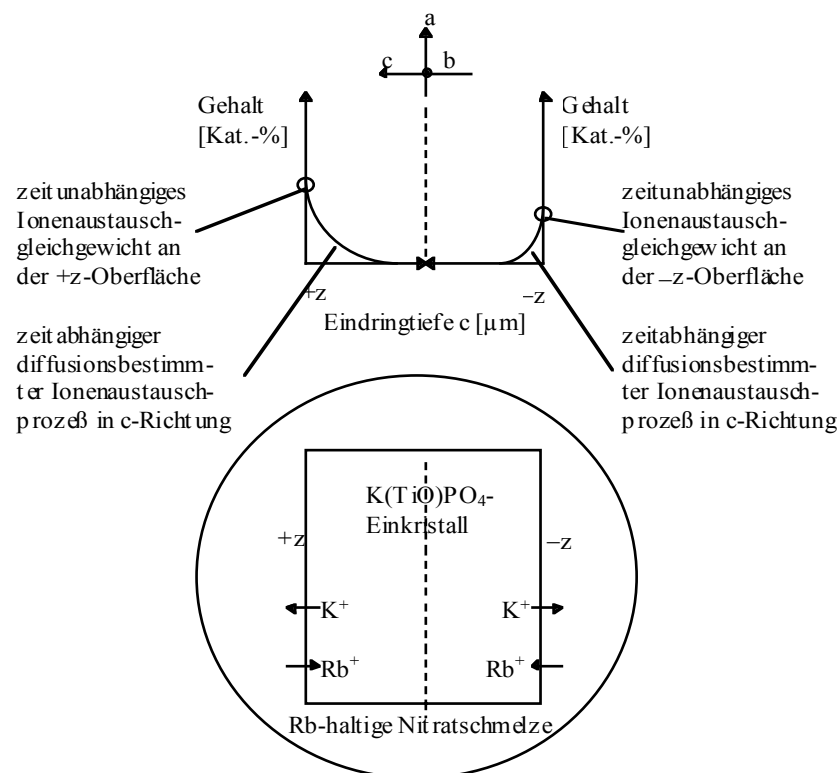
**Abb. 2:** Verschiedene Diffusionswege, kombiniert aus den vier Diffusionsschritten, innerhalb des KTP

Die möglichen Kombinationen führen zu drei verschiedenen Diffusionswegen (...A-B-A-B..., ...B-C-B-C... und ...A-D-A-D...) mit effektiven Komponenten in die korrespondierenden kristallographischen Richtungen  $c$ ,  $a$  bzw.  $b$ . Der Diffusionsschritt mit dem kleinsten „Flaschenhals“ sollte die Bewegung innerhalb eines Diffusionsweges begrenzen. Der Diffusionsprozeß entlang des gewundenen Weges A—B in  $[001]$  Richtung ist, wegen seines etwas kleineren „Flaschenhalses“ und seines geringfügig größeren K-K-Abstandes, durch den Diffusionsschritt B begrenzt. Die Zickzack-Wege in  $[100]$  und  $[010]$  Richtung (B-C-Weg bzw. A-D-Weg) sind begrenzt durch die Diffusionsschritte C bzw. D, die ausgesprochen schmale „Flaschenhälse“ und merklich größere K-K-Abstände besitzen.

Die einzelnen spiralförmigen A-B-Diffusionswege sind durch die Diffusionsschritte C bzw. D miteinander verbunden.

### 2.3 Thermodynamische und kinetische Grundlagen des Ionenaustauschs in KTP-Einkristallen

Aus den Ionenaustauschexperimenten sollen Aussagen zum Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche des KTP und zur Diffusionsgeschwindigkeit im Kristallvolumen gewonnen werden. Für die Analyse eines gegebenen Konzentrationsprofils einer beweglichen Kationenart hinsichtlich eines zu berechnenden Rb/K-Diffusionskoeffizienten ist die Einstellung eines Ionenaustauschgleichgewichtes an der Kristalloberfläche (Zeitunabhängigkeit des Austauschgrades) eine notwendige Voraussetzung. In Abb. 3 sind das Austauschgleichgewicht sowie die Diffusion im KTP-Einkristall dargestellt.



**Abb. 3:** Ionenaustauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche sowie Ionenaustauschprozeß im Kristallvolumen

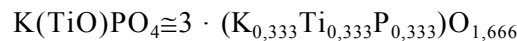
Der ionische Austauschgrad für eine Kationenkomponente im KTP, der Aussagen zum Austauschgleichgewicht zuläßt, wird berechnet nach

$$\gamma_i = \frac{C_i}{33,3 \text{ Kat.-%}} \quad (2)$$

$\gamma_i$  - Austauschgrad einer Kationenkomponente

$C_i$  - Konzentration einer Kationenkomponente in Kat.-%

33,3 Kat.-% - Gesamtkonzentration der beweglichen Kationen im KTP:



Wie in Abb. 3 gezeigt, kommt es auf beiden z-Oberflächen zur Einstellung unterschiedlicher Austauschgleichgewichte, die von der Affinität des Kristalls gegenüber der Fremdkomponente  $i$  unter den entsprechenden Austauschbedingungen (Temperatur, Zeit, Nitratschmelzenzusammensetzung) abhängen. Desweiteren findet ein Ionenaustausch unter Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Kristallvolumen statt. Die Ionenaustausche über die polaren Oberflächen sind als getrennte Prozesse zu betrachten - beide Oberflächen stehen nicht zwangsläufig im Gleichgewicht miteinander. Dadurch sind unterschiedliche Konzentrationsgradienten der Fremdkomponenten zu erwarten. Um einen Interdiffusionskoeffizienten zu gewinnen, der das Diffusionsverhalten im KTP wiedergibt, muß zunächst stets das Fick'sche Verhalten (Zeitunabhängigkeit) der Diffusion, beschrieben mittels 2. Fick'schem Gesetz, geprüft werden. Eine Lösungsmöglichkeit für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten ist die Methode von Boltzmann und Matano [22], [23], auf die in Kap. 3. 6. 2 näher eingegangen wird.

### **3. Charakterisierung der verwendeten KTP-Einkristalle und Untersuchungsmethoden**

#### **3. 1 Flux-Verfahren zur Herstellung von KTP-Einkristallen**

In der Literatur werden mehrere Verfahren zur Herstellung von KTP-Einkristallen beschrieben. Eine Zusammenfassung der physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Präparationsbedingungen gibt ein Übersichtsartikel von Stucky et al. [24].

Eine grundlegende Schwierigkeit bei der Synthese von KTP-Einkristallen wird durch den inkongruenten Schmelzpunkt des KTP bei 1170 °C [24] begründet. Dadurch ist eine Kristallzüchtung durch Erstarrung einer KTP-Schmelze nicht möglich. Als alternative Verfahren wurden insbesondere Verfahren zur Kristallzüchtung aus wäßrigen (Hydrothermal-Synthese) bzw. nichtwäßrigen Lösungen (Flux-Methode) entwickelt.

Die in dieser Arbeit verwendeten KTP-Einkristalle wurden nach der Flux-Methode hergestellt, weshalb auf diese Züchtungsmethode im folgenden näher eingegangen wird.

Die ersten Synthesen von KTP-Einkristallen wurden unter Verwendung von  $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  als Lösungsmittel für KTP durchgeführt. Dabei wurden vorzugsweise  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{TiO}_2$  als Rohstoffe verwendet [25]. Gegenwärtig werden die größten KTP-Einkristalle mittels der Flux-Methode aus  $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ -Schmelzen bei ca. 800 - 950 °C unter Verwendung von Kristallkeimen gewonnen. Der

technologische Entwicklungsstand erlaubt gegenwärtig die Herstellung einschlußfreier Kristalle [26] mit Abmessungen von bis zu  $30 \cdot 40 \cdot 80 \text{ mm}^3$  ( $x \cdot y \cdot z$ ).

Für Untersuchungen zum Ionenaustausch ist von Bedeutung, daß die K-Ionenleitung von mittels Flux-Verfahren erzeugten KTP-Einkristallen in c-Richtung ca. zwei Größenordnungen über derjenigen der hydrothermal erzeugten Kristalle liegt. Als Ursache wird, aufgrund der höheren Herstellungstemperatur der Flux-gezogenen Kristalle, der Einbau von Defekten (gekoppelte K-, O-Defekte, d. h. minimale  $\text{K}_2\text{O}$ -Defizite) während des Kristallwachstums diskutiert [27]. Der Defektgehalt hängt demzufolge sehr stark von den Herstellungsbedingungen ab. Das Dreistoffdiagramm  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ , in dem die Kristallisation von KTP verdeutlicht wird, ist in Abb. 4 dargestellt.

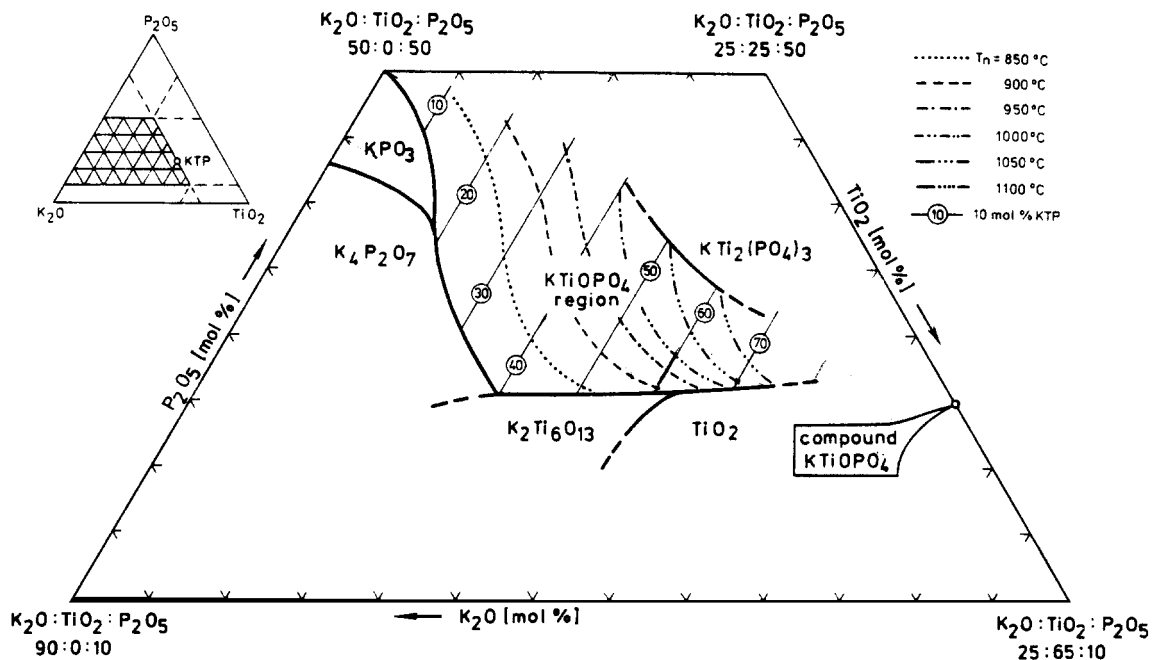
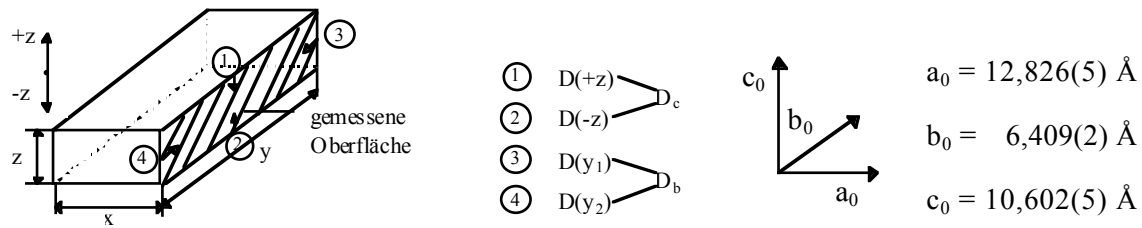


Abb. 4: Region der Konzentrationen und Temperaturen der spontanen Kristallisation von KTP (aus [28])

### 3. 2 Piezoelektrischer Effekt

Die  $\text{O}_{5/2}\text{Ti}$ -O- $\text{TiO}_{5/2}$ -Oktaederketten, die im KTP in c-Richtung existieren, weisen unterschiedliche Ti-O- bzw. O-Ti-Bindungslängen auf. Die kurzen und die langen Ti-O-Bindungen alternieren, woraus im Zusammenhang mit unterschiedlichen Dipolmomenten eine spontane Polarisation des KTP in c-Richtung resultiert. Dies führt dazu, daß durch mechanische Spannungen an der Kristalloberfläche Aufladungen entstehen. Je nach induzierter Oberflächenladung werden die Oberflächen als +z- bzw. -z-Oberfläche bezeichnet. In Abb. 5 sind die polaren Oberflächen sowie ihr Bezug zu den kristallographischen Richtungen angegeben.



**Abb. 5:** Zusammenhang zwischen Habitus und kristallographischen Richtungen des KTP-Einkristalls; Angabe der polaren Oberflächen und der verwendeten Symbolik für die Diffusionskoeffizienten

Die KTP-Einkristalle wurden vor und nach dem Ionenaustausch hinsichtlich der Orientierung der polaren Achse qualitativ anhand des piezoelektrischen Effektes charakterisiert. Die Vorzeichen der induzierten Oberflächenladungen waren vor und nach dem Austausch stets gleich, so daß davon auszugehen ist, daß sich die Oberflächenpolarisation durch den Ionenaustausch nicht ändert.

### 3. 3 Energiedispersive Röntgen-Mikroanalyse (EDX)

Mit der EDX-Methode kann sowohl eine qualitative wie quantitative Aussage über die Verteilung der Elemente in der untersuchten Probe gemacht werden.

Für die Bestimmung der Konzentrationsprofile ist die laterale Ausdehnung des Anregungsgebietes von wesentlicher Bedeutung, weshalb im folgenden auf diese Größe näher eingegangen wird.

Das räumliche Auflösungsvermögen der Röntgenmikroanalyse ist durch die Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls, den Strahldurchmesser, die Dichte des untersuchten Materials und das Austrittsvolumen der Röntgenstrahlung [29] begrenzt. Das Volumen, in dem die Primärelektronen abgebremst werden, ist abhängig vom Material der Probe (Ladungszahl, Dichte) sowie der Beschleunigungsspannung. Die maximale Austrittstiefe erreicht etwa die Hälfte der Primärelektronen-Eindringtiefe [30], für die näherungsweise nach [31] gilt:

$$d_{\max} = \frac{0,048 (E_0^{1,5} - E_C^{1,5})}{\rho} \quad (3)$$

$d_{\max}$  Eindringtiefe der Primärelektronen [mm]

$\rho$  Dichte [g/cm<sup>3</sup>]

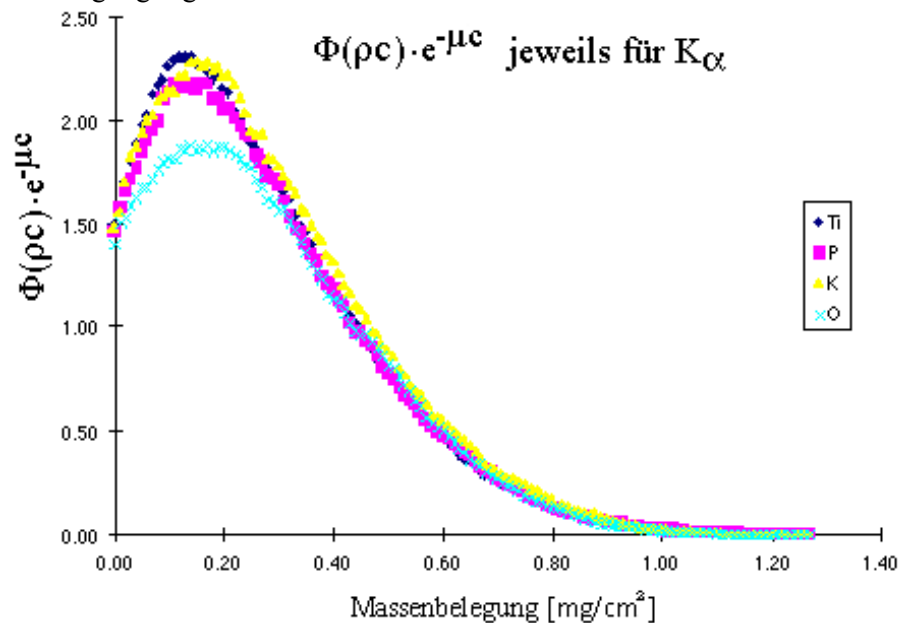
$E_0$  Energie der Primärelektronen [keV]

$E_C$  mittlere kritische Anregungsenergie [keV]

An der RWTH Aachen wurden im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie Monte-Carlo-Simulationsrechnungen [32], bei denen die Diffusion von 10000 Elektronen mit einer Einschußenergie von  $E_0=20$  keV simuliert wurde, durchgeführt. Diese Energie wird verwendet, da alle Standards für die Mikroanalyse bei dieser Anregungsenergie vermessen wurden.

Aus den ermittelten Elektronendichteverteilungen konnten mit Hilfe von Ionisationswirkungsquerschnitten die erzeugten und emittierten Röntgentiefenverteilungsfunktionen  $\Phi(\rho c)$  und  $\Phi(\rho c) \cdot e^{-\mu c}$  berechnet werden. In Abb. 6 sind die erzeugten Tiefenverteilungsfunktionen der K-, Ti-, P- und O-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung, die für die Untersuchungen an unausgetauschten sowie ausgetauschten

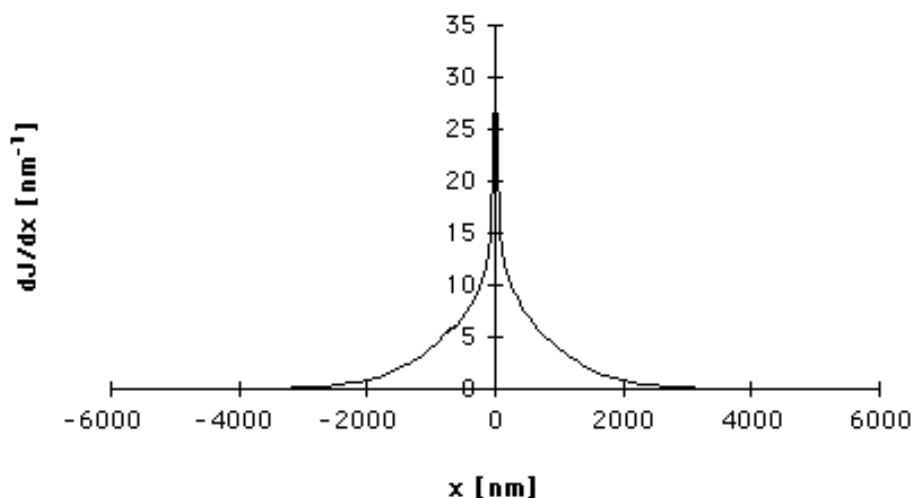
KTP-Einkristallen genutzt wurden [33], dargestellt. Für die Einheit der Tiefenskala wurde die Massenbelegung  $\text{mg}/\text{cm}^2$  verwendet.



**Abb. 6:** Verteilungsfunktion  $\phi(\rho c) \cdot e^{-\mu c}$  der einzelnen Elemente im KTP

Für KTP ergibt sich mit der Dichte  $\rho=3,03 \text{ g}/\text{cm}^3$  eine maximale Tiefe der erzeugten Röntgenquanten von etwa  $3,3 \text{ }\mu\text{m}$ . Da die erzeugten Röntgenquanten die Probe noch in Richtung des Detektors verlassen müssen, muß die Absorption berücksichtigt werden, so daß die Verteilungsfunktion multipliziert mit  $e^{-\mu c}$  ( $\mu$ : Schwächungskoeffizient) die maximale Tiefe beschreibt, aus der die Informationen stammen. Diese Tiefe beträgt ungefähr  $2,97 \text{ }\mu\text{m}$ .

Reed gibt in [31] ein Nomogramm zur Bestimmung der seitlichen Ausdehnung des Anregungsbereiches  $R_x$  an, das unter Kenntnis der Anregungsenergie die laterale Elektronendiffusion beschreibt. Simulationsrechnungen an der RWTH Aachen ergaben das in Abb. 7 dargestellte Bild für die laterale Elektronendichteverteilung  $dJ/dx$ . Für KTP läßt sich daraus eine seitliche Ausdehnung von  $R_x \approx 2 \text{ }\mu\text{m}$  ablesen, womit ein Anregungsvolumen von  $47,5 \text{ }\mu\text{m}^3$  berechnet werden kann.



**Abb. 7:** Laterale Elektronendichteverteilung im KTP

Die Bestimmung der Zusammensetzung des KTP-Einkristalls soll Aussagen über die Zusammensetzung der unausgetauschten Einkristalle und über die nach dem Ionenaustausch vorliegenden Verhältnisse ermöglichen.

Die Analysen wurden auf die Element-Datei des Link/ISIS-EDX-Gerätes (Oxford Instruments) bezogen. Als Detektor wurde ein Li-gedrifteter Si-Einkristall mit Be-Fenster verwendet. Die Auflösung der Mikrosonde beträgt 138 eV (bei der  $Mn_{K\alpha}$ -Linie:  $E=5,9$  keV). Die Akkumulationszeit betrug  $100\text{ s} + 15\text{ s}$  (Totzeit des Detektors).

Das Verhältnis Linienintensität/Untergrund wird bei leichten Elementen schlechter, da die Intensität der Röntgenstrahlung bei gleichbleibendem Rauschen schwächer wird. Bei einer gegebenen Matrix ist daher damit zu rechnen, daß die leichtesten Elemente am stärksten fehlerbehaftet sind, da sie von der Absorption der Röntgenstrahlung stärker betroffen sind, als die schwereren Elemente.

Der Gesamtfehler der chemischen Mikrosondenanalyse setzt sich aus den relativen Fehlern bezüglich der Reproduzierbarkeit des Meßsystems und der Meßprobe zusammen.

An einem Punkt eines unausgetauschten KTP-Einkristalls wurde in einem Zyklus 10 mal der Gehalt an Kationen (K, Ti und P), der im folgenden stets in Kationen-% [Kat.-%] angegeben wird und zusammen definitionsgemäß 100 Kat.-% beträgt, gemessen. Der Sauerstoff wurde als leichtestes Element und dem damit zu erwartenden größten Relativfehler aus den oben genannten Gründen bei den Mikrosondenuntersuchungen im allgemeinen nicht berücksichtigt.

Die Analyse eines KTP-Einkristalls, bei der die  $P_{K\alpha}$ -,  $Ti_{K\alpha}$ -,  $K_{K\alpha}$ -Linien genutzt wurden, ergibt für die Reproduzierbarkeit des Meßsystems die in Tab. 4 angegebenen Werte:

	K [Kat.-%]	Ti [Kat.-%]	P [Kat.-%]
<b>theoretisch</b>	33,33	33,33	33,33
<b>experimentell</b>	$33,0 \pm 0,4$	$32,7 \pm 0,3$	$34,4 \pm 0,3$

**Tab. 4:** Reproduzierbarkeit des Meßsystems bei der Messung des Gehaltes der Kationen im KTP

Der chemischen Formel von  $K(TiO)PO_4$  entsprechend, müßte der Anteil an K, Ti und P im KTP theoretisch jeweils 33,33 Kat.-% betragen. Alle drei Kationen des KTP werden mit vergleichbarer Reproduzierbarkeit im Bereich der theoretischen Werte gefunden, wobei der gemessene K-Gehalt am besten mit dem theoretischen Wert übereinstimmt.

Im Vergleich dazu liefert die Berücksichtigung des Sauerstoffs hinsichtlich der Reproduzierbarkeit die in Tab. 5 aufgeführten Gehalte:

	K [Mol-%]	Ti [Mol-%]	P [Mol-%]	O [Mol-%]
<b>theoretisch</b>	12,5	12,5	12,5	62,5
<b>experimentell</b>	$12,0 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,3$	$13,2 \pm 0,3$	$63,2 \pm 0,3$

**Tab. 5:** Reproduzierbarkeit des Meßsystems bei der Messung des Gehaltes aller Elemente im KTP

Diese Untersuchungen zeigen, daß für die Analyse der KTP-Einkristalle, die Berücksichtigung des Sauerstoffgehaltes nicht erforderlich ist.

Zur Kontrolle der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Einkristalle wurden Bruchstücke von KTP-Einkristallen einer direkten chemischen Analyse (HF-Aufschluß, ICP-OES-Bestimmung



aus Lösungen) hinsichtlich der Oxidgehalte von  $K_2O$ ,  $TiO_2$  und  $P_2O_5$  unterzogen, wobei folgende Gehalte in ma.-% bestimmt wurden:

	$K_2O$ [ma.-%]	$TiO_2$ [ma.-%]	$P_2O_5$ [ma.-%]
<b>Gehalt</b>	$23,85 \pm 0,43$	$40,93 \pm 0,82$	$36,25 \pm 0,68$

**Tab. 6:** Oxidgehalte im KTP in ma.-%, bestimmt durch HF-Aufschluß

Nach Umrechnung ergeben sich folgende Gehalte in Kat.-%:

	<b>K</b> [Kat.-%]	<b>Ti</b> [Kat.-%]	<b>P</b> [Kat.-%]
<b>Gehalt</b>	33,07	33,47	33,46

**Tab. 7:** Gehalte der Kationen im KTP in Kat.-%, bestimmt durch HF-Aufschluß

Die Analyse bestätigt die nominale Zusammensetzung des KTP-Einkristalls, wobei bei einem Verhältnis von  $Ti/P=1/1$  eine schwache Tendenz zur  $K_2O$ -Abreicherung deutlich wird (vgl. Kap. 3. 1). Einkristalle mit unterschiedlicher Ionenleitfähigkeit (s. Einleitung) zeigten somit keine signifikant verschiedene chemische Zusammensetzung.

Unter Berücksichtigung der mikroanalytischen Untersuchungen an verschiedenen KTP-Einkristallen mittels Linien-Scan (laterale chemische Homogenität) und experimentellen Erfahrungen in Bezug auf Matrixeffekte als Folge des Kationenaustausches läßt sich für die Konzentrationsprofilbestimmung durch Mikrosondenmessungen im Rahmen dieser Arbeit ein maximaler relativer Gesamtfehler von 6 % für die analysierten Komponenten abschätzen.

Nach den Ionenaustauschexperimenten wurden alle KTP-Einkristalle einer Mikrosondenuntersuchung unterzogen, bei der die Gehalte der Fremdionen in Bezug zum Gehalt des austauschbaren Kaliums gesetzt wurden (vgl. (2)). So läßt sich sehr einfach der Austauschgrad  $\gamma_i$  der Fremdkomponenten  $i$  bestimmen. Daneben ermöglicht diese Methode auf einfache Weise die Überprüfung der lokalen Elektroneutralität, die beim Ionenaustausch gegeben sein muß.

### 3. 4 Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Kristalline Proben beugen die einfallenden Röntgenstrahlen an ihren Netzebenenscharen. Dies geschieht immer dann, wenn die Netzebenenschar in der „Reflexionsstellung“ liegt. Die Beschreibung der Interferenzmaxima der Beugung erfolgt mit der Bragg'schen Gleichung, die die notwendige Bedingung für das Auftreten eines Reflexes darstellt:

$$n \lambda = 2 d \sin \Theta \quad (4)$$

$n$  ganze Zahl (Beugungsordnung)

$\lambda$  Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]

$d$  Netzebenenabstand [ $\text{\AA}$ ]

$\Theta$  Glanzwinkel [ $^\circ$ ]

In dieser Arbeit wurden polykristallines KTP sowie KTP-Einkristalle vermessen. Das polykristalline KTP ist durch Feststoffreaktionen der Rohstoffe  $K_2CO_3$ ,  $TiO_2$  und  $NH_4H_2PO_4$  dargestellt worden.

Nach möglichst verlustarmer, intensiver Homogenisierung wurden die Gemenge mit ca. 5 K/min auf 1000 °C aufgeheizt, bei dieser Temperatur jeweils 3 h gehalten und anschließend bei 600 - 700 °C dem Ofen entnommen. Die Reaktionsbedingungen erwiesen sich in allen Fällen als vollkommen ausreichend, um den theoretischen Masseverlust zu erreichen bzw. zu bestätigen. Die experimentell bestimmten Endmassen der Einzelansätze lagen in allen Fällen im Bereich von 99,0 - 99,8 ma.-% der berechneten Endmassen. Die Abweichungen können z. T. mit Verlusten bei der Homogenisierung der Ansätze vor der Calcinierung erklärt werden.

Die Beugungsuntersuchungen wurden mittels eines Siemens Pulverdiffraktometers D5000 mit offener Viertelkreis-Eulerwiege bei der Wellenlänge von Kupfer  $K_{\alpha}$  durchgeführt. Der Einfluß von  $K_{\alpha_2}$  auf die Beugungsdiffraktogramme wurde mittels Rachinger-Algorithmus beseitigt, so daß die Beugungsdiffraktogramme die Beugungserscheinungen bei der Wellenlänge von  $\lambda=1,54051 \text{ \AA}$  (Kupfer  $K_{\alpha_1}$ ) beschreiben.

Polykristallines Silizium wurde als Eichsubstanz verwendet. Für das polykristalline KTP-Pulver wurden die theoretischen Reflexlagen und Intensitäten mit dem Programm LAZY PULVERIX [34] berechnet und mit den experimentellen Diffraktogrammen verglichen. Dies führte zu einem vollständig indizierbaren Diffraktogramm für das KTP.

Mittels mehrdimensionaler linearer Regression wurden daraus die Gitterkonstanten sowie das Elementarzellenvolumen berechnet, die im folgenden angegeben sind [35]:

$$a_0=12,8168 \pm 0,0017 \text{ \AA}$$

$$b_0= 6,4034 \pm 0,0009 \text{ \AA}$$

$$c_0=10,5835 \pm 0,0033 \text{ \AA}$$

$$V=868,599 \text{ \AA}^3.$$

Für die Untersuchung der KTP-Einkristalle wurden 5 mm · 5 mm · 1 mm große Kristalle auf einen Glasfaden aufgeklebt und mittels dieses Glasfadens auf einem Goniometerkopf, der zur Justierung in allen drei Raumrichtungen dient, so befestigt, daß die (001)-Ebene des KTP-Einkristalls senkrecht zur Drehachse im Mittelpunkt des Goniometerkreises lag.

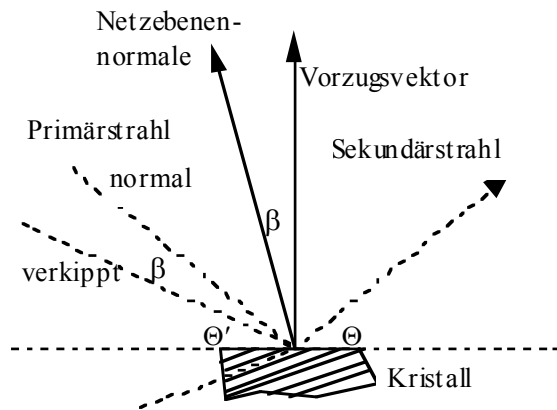
Für Einkristalluntersuchungen sollen im Idealfall kugelförmige Präparate mit einem Durchmesser von 0,1 bis 0,3 mm verwendet werden [36]. Dies ist bei den Untersuchungen in dieser Arbeit nicht sinnvoll, da auch ausgetauschte KTP-Einkristalle untersucht wurden, bei denen der ausgetauschte Bereich einige  $\mu\text{m}$  beträgt. Wenn aus diesen ausgetauschten Einkristallen kugelförmige Präparate hergestellt würden, würde die Information über den Fremdionengehalt nicht mehr eindeutig einer bestimmten Probentiefe zuzuordnen sein. Aus diesem Grunde wurden die Messungen mit den quaderförmigen Einkristallen durchgeführt.

Die theoretischen Reflexlagen des KTP-Einkristalles sind aus der JCPDS-Datei bekannt. Der Einkristall wurde auf dem Diffraktometer so justiert, daß beim  $\phi$ -Scan um 360 Grad die Beugungsintensität in Reflexionsstellung stets die gleiche Höhe hatte.

Die Netzebenen sind allgemein gegenüber der (001)-Ebene verkippt. Der Verkippfungswinkel  $\beta$  kann mit der Formel für den Winkel zwischen zwei Vektoren

$$\cos \beta = \frac{a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z}{\sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2} \sqrt{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2}} \quad (5)$$

berechnet werden. Zu dieser Verkipfung kommt teilweise noch eine Verdrehung gegenüber der (010)-Ebene (Meßkreis des Goniometers) hinzu, die ebenfalls nach (5) berechnet wird. Abb. 8 zeigt die Verhältnisse.



**Abb. 8:** Verhältnisse am Einkristall bei röntgenographischen Untersuchungen

Verkipfung und Verdrehung wurden für jeden Reflex berechnet und dann die theoretischen Reflexionsstellungen der einzelnen Reflexe angefahren. Beispielsweise beträgt die Verkipfung für den (015)-Reflex 18,292°. Die Verdrehung beträgt für diesen Reflex 71,708°. In diesen Stellungen wurden der Detektor-Scan (2Θ-Scan) und die Rocking-Kurve (Θ-Scan) durchgeführt, um die experimentellen Reflexionsstellungen zu bestimmen.

Es wurde jeweils so justiert, daß die Peaks maximale Intensität aufwiesen. Danach wurden in Reflexionsstellung der Detektor- und der Θ-Scan durchgeführt. Um ausschließlich den Oberflächenbereich des Einkristalls zu erfassen, wurden nur Reflexe mit kleinem Einfallswinkel (<2,6°), für die die Eindringtiefe kleiner als 3 µm ist, verwendet. Für die Auswertung wurden die Reflexe (406), (527), (337) und (737) herangezogen. Die Lagen der 2Θ-Werte dieser Reflexe sind in Tab. 8 angegeben.

Reflex	2Θ-Wert [°] (experimentell)
(406)	59,819
(527)	79,390
(337)	81,081
(737)	97,702

**Tab. 8:** Für die Gitterkonstantenbestimmung in KTP-Einkristallen verwendete Reflexe mit ihren 2Θ-Werten

Mit den Winkellagen der Reflexe wurden mittels mehrdimensionaler linearer Regression die Gitterkonstanten sowie das Elementarzellenvolumen der KTP-Einkristalle berechnet:

$$\begin{aligned} a_0 &= 12,815 \pm 0,0007 \text{ \AA} \\ b_0 &= 6,403 \pm 0,0004 \text{ \AA} \\ c_0 &= 10,580 \pm 0,0004 \text{ \AA} \\ V &= 868,136 \text{ \AA}^3 \end{aligned}$$

Zum Vergleich sei auf die von Shi [18] angegebenen Gitterkonstanten verwiesen (s. Kap. 2. 2), aus denen sich ein Elementarzellenvolumen von  $871,504 \text{ \AA}^3$  ergibt.

Es zeigt sich ein minimaler Unterschied in den Gitterkonstanten der in dieser Arbeit gemessenen KTP-Einkristalle und des polykristallinen KTP, der deutlich geringer ist, als der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten des KTP, der sich durch einen Vergleich der Literaturdaten ergibt.

Untersuchungen der Mischkristallreihe  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x(\text{TiO})\text{PO}_4$  in [37] zeigten, daß  $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$  und  $\text{Rb}(\text{TiO})\text{PO}_4$  eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Innerhalb der Mischkristallreihe wird die gesamte Änderung des Elementarzellenvolumens durch die Gitterkonstanten  $a_0$  und  $b_0$  bewirkt, wogegen  $c_0$  nahezu konstant bleibt. Dieses Ergebnis ist für den Rb/K-Ionenaustausch von Bedeutung, denn es bildet die Grundlage für die Annahme, daß ein vollständiger Austausch des Kaliums gegen Rubidium, unter Erhalt der Kristallstruktur, möglich sein sollte.

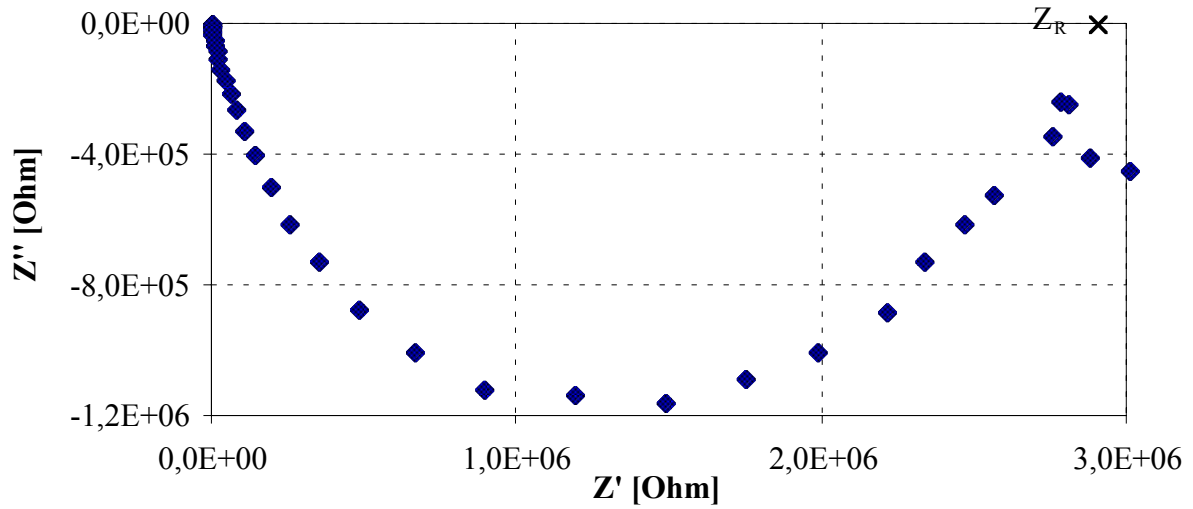
### **3. 5 Impedanzmessungen an Kristallen mit hoher sowie niedriger K-Beweglichkeit**

Messungen des elektrischen Wechselstromwiderstandes sind an KTP-Einkristallen verschiedentlich durchgeführt worden [4], [38], [39]. Um nähere Informationen über die Ionenleitfähigkeit bzw. die Ionenbeweglichkeit, der in dieser Arbeit verwendeten KTP-Einkristalle zu bekommen, wurden Leitfähigkeitsmessungen am Impedanzspektrometer SI1260 der Firma Solartron Instruments (Hampshire, UK) mit einer Temperierungsmöglichkeit für die Meßproben durchgeführt und so das Ausgangsmaterial charakterisiert. Die Temperierung der Meßproben erfolgte in einem widerstandsbeheizten Ofen, wobei die Temperaturmessung mit einem direkt über der Probe platzierten Thermoelement durchgeführt wurde. Die Temperaturgenauigkeit betrug  $\pm 0,5 \text{ K}$ . Die Proben wurden stets bei zeitlich konstanter Temperatur gemessen.

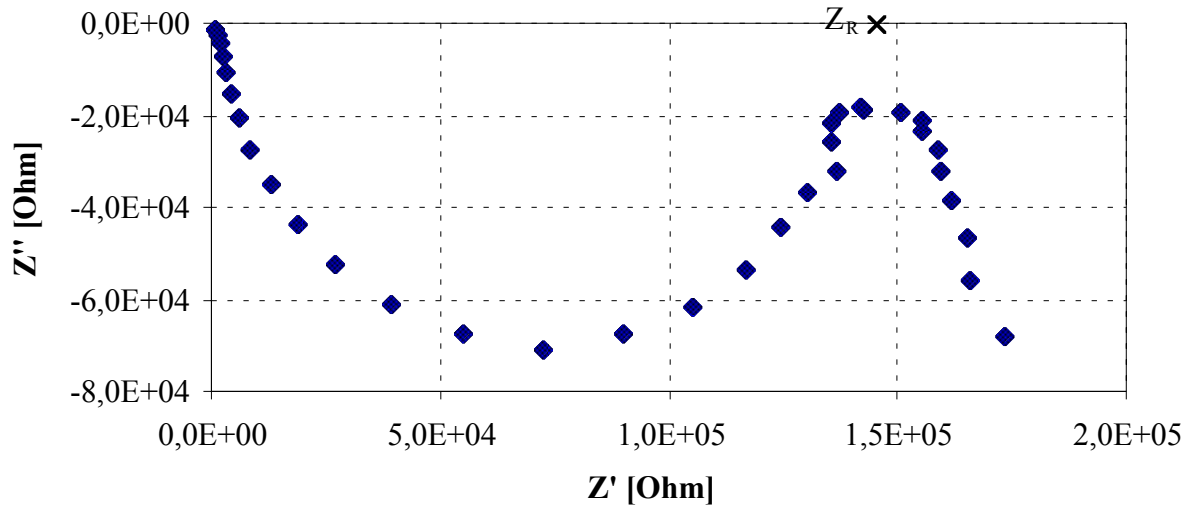
Die Leitfähigkeitsuntersuchungen wurden im Frequenzbereich von 10 MHz bis 0,1 Hz durchgeführt. Die an den Proben anliegende Wechselspannung betrug während der Messung stets  $U=0,1 \text{ V}$ . Die unausgetauschten KTP-Einkristalle sind beidseitig an den z-Oberflächen mit Einbrennplatin (Demetron M8005) bestrichen und dann an jeder Seite mit Platinblechen kontaktiert worden. Anschließend erfolgte der Einbrennprozeß bei einer Temperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Druck auf beide Platinbleche. Die Kontaktfläche der untersuchten Kristalle und der Platinbleche betrug jeweils  $5 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm}$ .

Die Impedanzmessungen an KTP-Einkristallen ergaben in c-Richtung eine  $Z''=f(Z')$ -Darstellung in der komplexen Zahlenebene, die im Idealfall durch einen Halbkreis im untersuchten Frequenzbereich beschrieben werden kann ( $Z'$ : Realteil,  $Z''$ : Imaginärteil des Wechselstromwiderstandes). Der Schnittpunkt dieses Halbkreises mit der Abszisse ergibt den Gleichstromwiderstand  $Z_R$  der Probe. Die Bestimmung des Schnittpunktes erfolgte graphisch. In die Untersuchungen wurden zwei Gruppen von KTP-Einkristallen mit unterschiedlicher K-Ionenbeweglichkeit einbezogen. Derartige Unterschiede in der Ionenbeweglichkeit können schon durch geringe Unterschiede bei den Kristallzuchtbedingungen verursacht werden. Der Einfluß der Temperatur auf den funktionalen Zusammenhang  $Z''=f(Z')$  bei den Kristallen mit niedriger K-Beweglichkeit (Kristallgruppe A) wird anhand

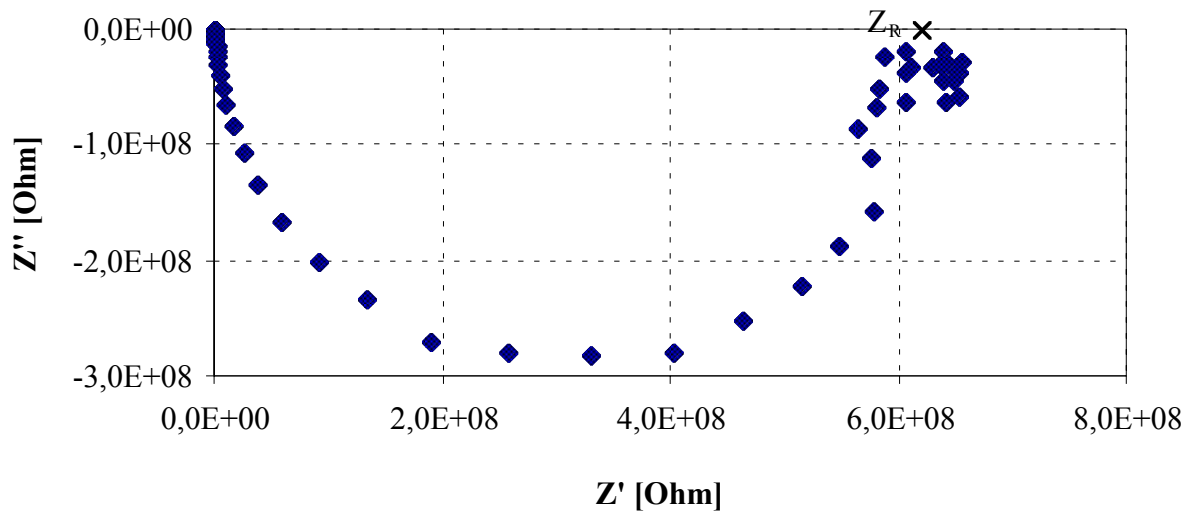
der Abbn. 9 - 12 deutlich, wobei die Meßabfolge in den Abbn. 9 und 10 mit steigender Temperatur sowie in den Abbn. 11 und 12 mit sinkender Temperatur erfolgte.



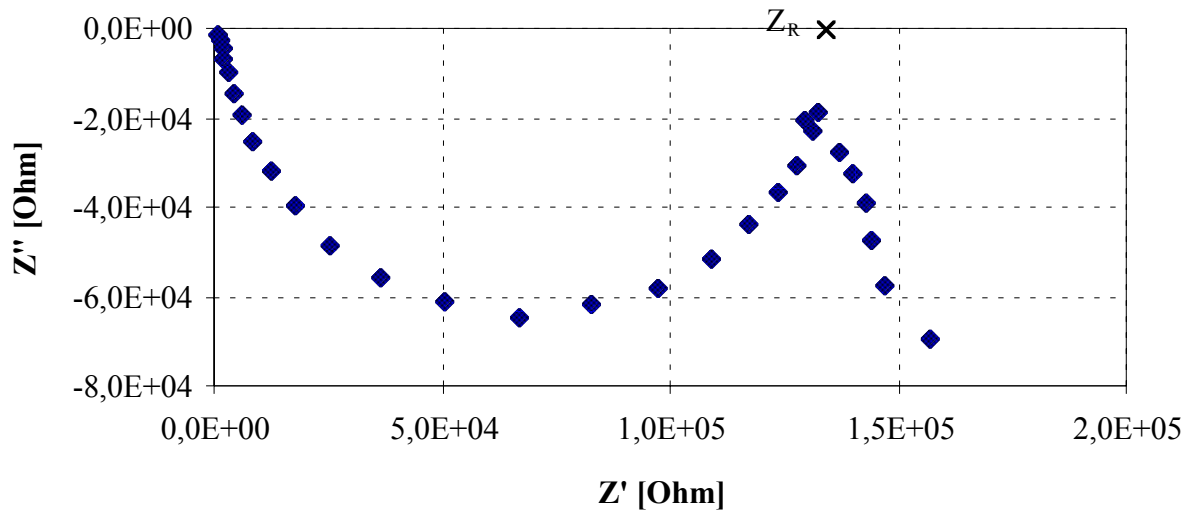
**Abb. 9:**  $Z''=f(Z')$  von KTP ( $\vartheta=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) - Kristallgruppe A mit niedriger K-Beweglichkeit ( $\vartheta: \uparrow$ )



**Abb. 10:**  $Z''=f(Z')$  von KTP ( $\vartheta=260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) - Kristallgruppe A mit niedriger K-Beweglichkeit ( $\vartheta: \uparrow$ )



**Abb. 11:**  $Z''=f(Z')$  von KTP ( $\vartheta=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) - Kristallgruppe A mit niedriger K-Beweglichkeit ( $\vartheta: \downarrow$ )



**Abb. 12:**  $Z''=f(Z')$  von KTP ( $\vartheta=260^\circ\text{C}$ ) - Kristallgruppe A mit niedriger K-Beweglichkeit ( $\vartheta: \downarrow$ )

Die spezifische Ionenleitfähigkeit  $\sigma$  der Probe wird mit Hilfe von (6) berechnet:

$$\sigma = \frac{l}{Z_R \cdot A_0} \quad (6)$$

$l$  Probendicke [mm]

$Z_R$  Ohmscher Widerstand der Probe [ $\Omega$ ]

$A_0$  Elektrodenfläche [ $\text{mm}^2$ ]

Aus der Steigung der erhaltenen Geraden kann die Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit nach (7) errechnet werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right) \quad (7)$$

$\sigma$  Ionenleitfähigkeit [S/cm]

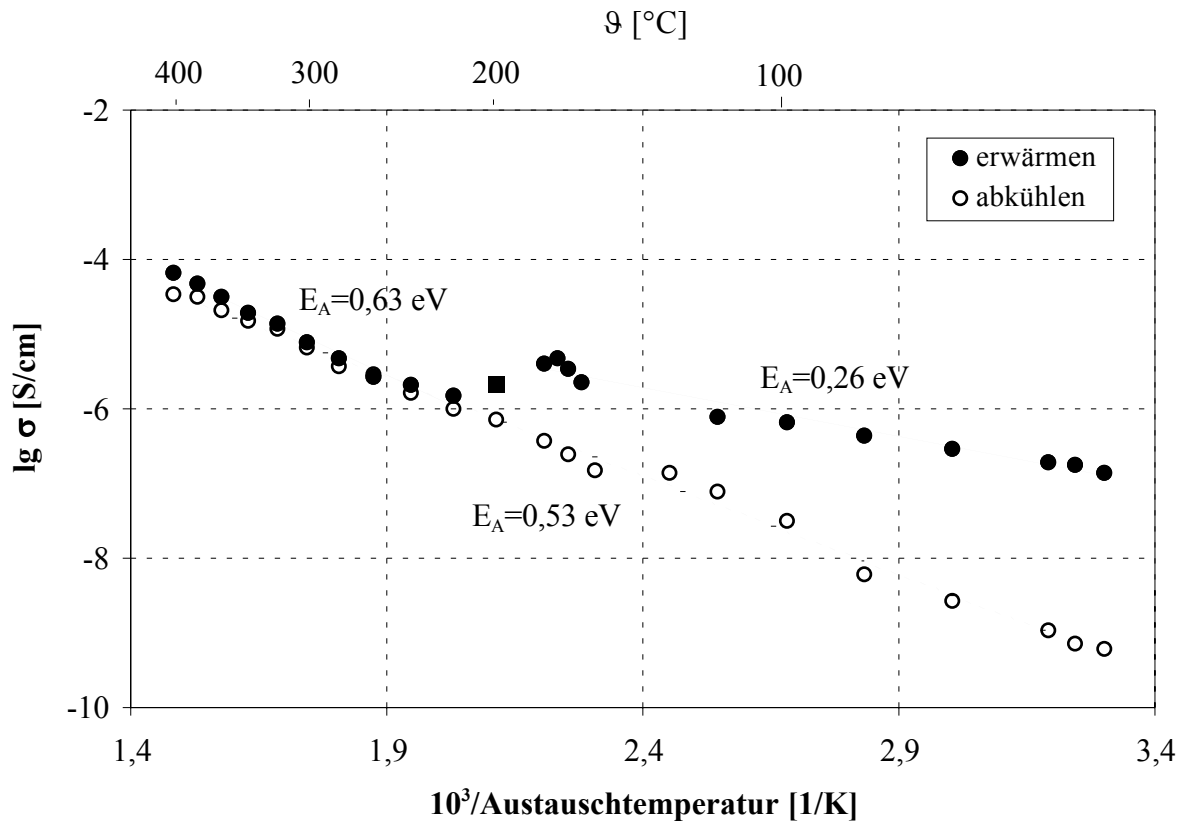
$\sigma_0$  präexponentieller Faktor [S/cm]

$E_A$  Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit [eV]

$k$  Boltzmannkonstante [J/K]

$T$  Temperatur [K]

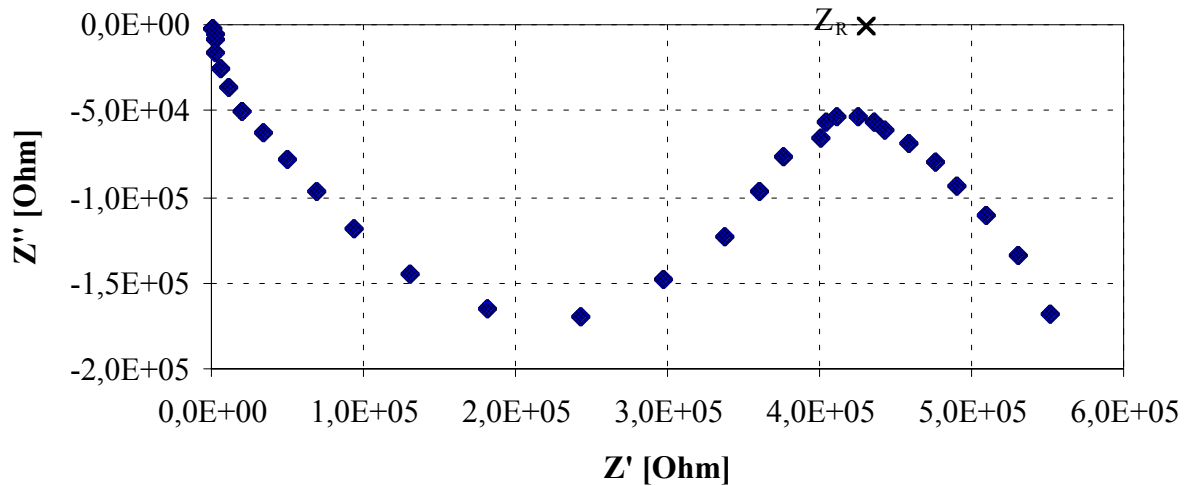
In Abb. 13 sind die sich bei einer Messung von Raumtemperatur bis  $\vartheta=400^\circ\text{C}$  sowie bei einer Messung von  $\vartheta=400^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur ergebenden Ionenleitfähigkeiten in einer Arrhenius-Darstellung für einen Kristall der Gruppe A exemplarisch zu sehen.



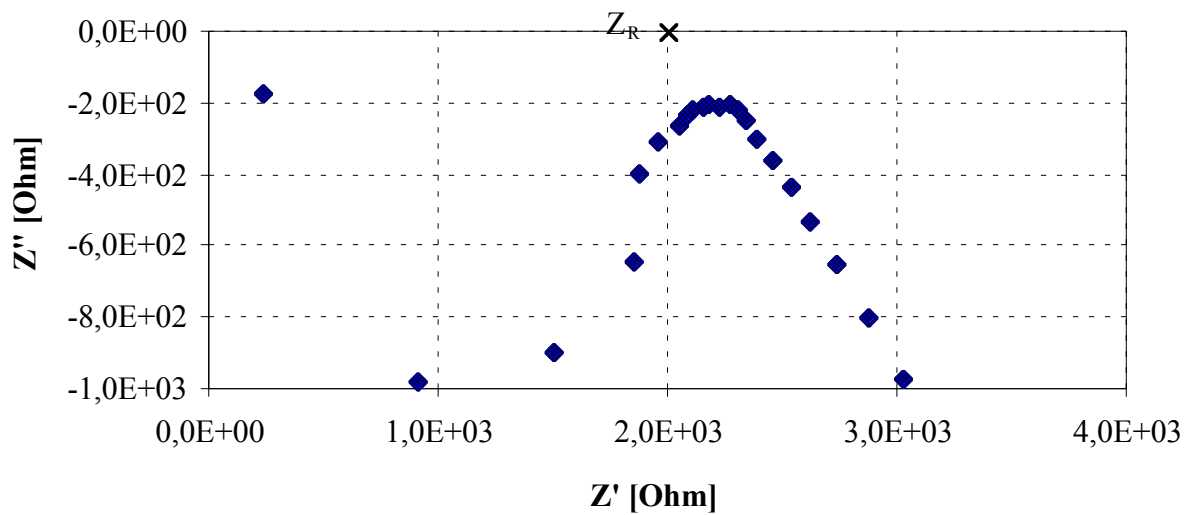
**Abb. 13:** Arrhenius-Darstellung der Ionenleitfähigkeit im Temperaturbereich von 30 - 400 °C bei Temperaturerhöhung sowie Temperaturniedrigung für Kristalle der Gruppe A mit niedriger Ionenleitfähigkeit

Deutlich wird, daß die Kristalle bei der Erwärmung (●) zwei Temperaturbereiche mit verschiedenen Aktivierungsenergien aufweisen, jedoch beim Abkühlen (○) nur eine Aktivierungsenergie den Prozeß der Ionenleitung über den gesamten Temperaturbereich beschreibt. Zunächst wird eine K-Ionenleitung im vakanzreichen Ausgangszustand des KTP im unteren Temperaturbereich mit einer Aktivierungsenergie von 0,26 eV gefunden. Nach der Wärmebehandlung liegt ein defekt- bzw. vakanzarmer KTP-Einkristall vor. Die einheitliche Aktivierungsenergie der Ionenleitfähigkeit von 0,53 eV nach der Wärmebehandlung ist darauf zurückzuführen, daß das Aufheizen einem Temperprozeß entspricht, der eine Verringerung der Vakanzkonzentration durch Strukturrelaxation bewirkt.

In Abb. 14 und 15 sind die experimentellen Zusammenhänge  $Z''=f(Z')$  für die KTP-Einkristalle der Gruppe B mit hoher K-Beweglichkeit exemplarisch bei 30 °C und 260 °C an einem Kristall dargestellt, wobei die Meßabfolge mit steigender Temperatur durchgeführt wurde.



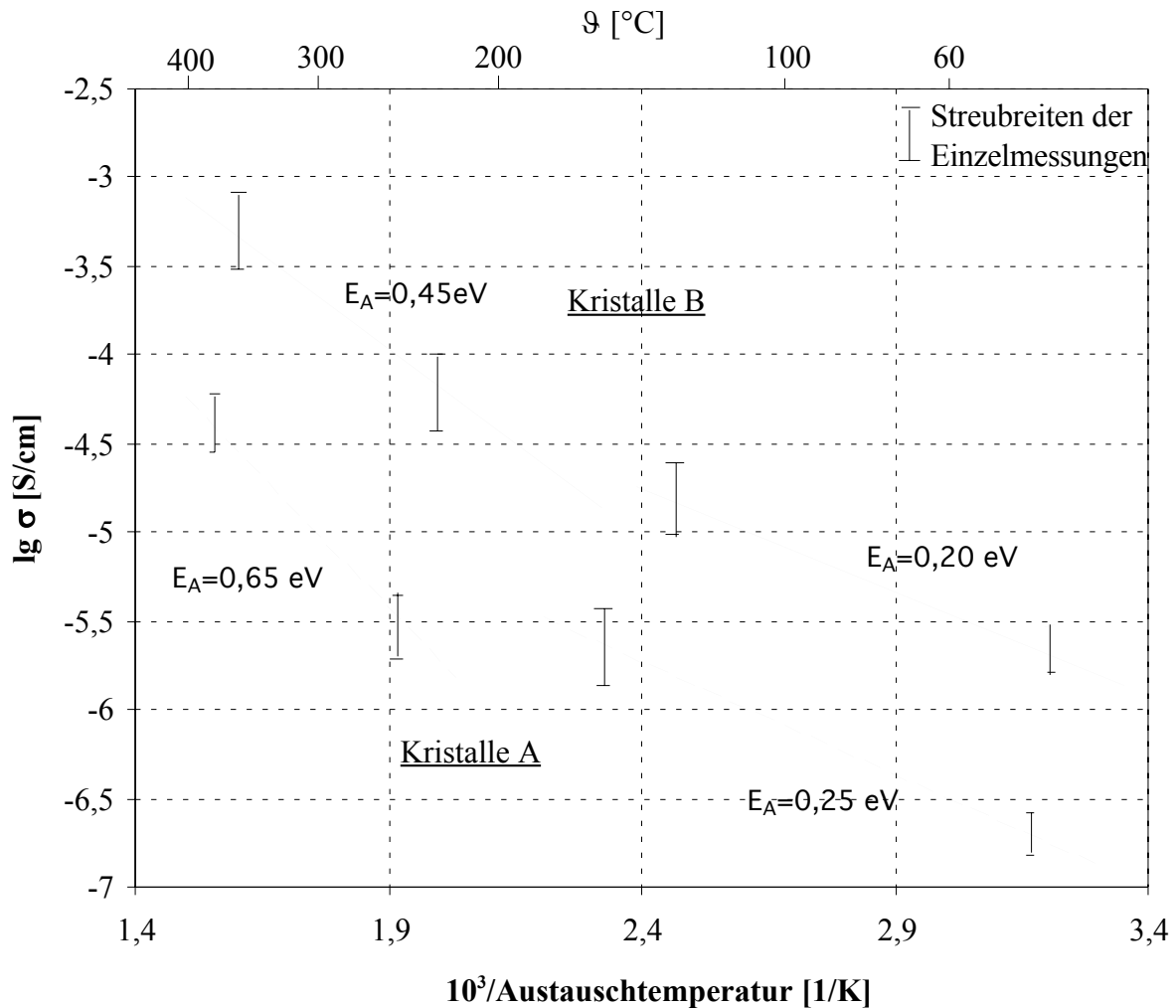
**Abb. 14:**  $Z''=f(Z')$  von KTP ( $\vartheta=30\text{ °C}$ ) - Kristallgruppe B mit hoher K-Beweglichkeit ( $\vartheta: \uparrow$ )



**Abb. 15:**  $Z''=f(Z')$  von KTP ( $\vartheta=260\text{ °C}$ ) - Kristallgruppe B mit hoher K-Beweglichkeit ( $\vartheta: \uparrow$ )

Die Kristalle der Gruppe B (hohe K-Beweglichkeit) zeigen qualitativ das gleiche  $Z''=f(Z')$ -Verhalten wie die der Gruppe A. Die Arrhenius-Diagramme der mittleren Ionenleitfähigkeit (Ausgleichskurven) sind in Abb. 16 für Kristalle mit niedriger und hoher Ionenleitfähigkeit (Kristallgruppen A und B) vergleichend zusammen für steigende Meßtemperaturen dargestellt.





**Abb. 16:** Arrhenius-Diagramm der Ionenleitfähigkeit im Temperaturbereich von 25 - 400 °C ( $\theta$ : ↑)

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich (25 - 400 °C) liegt die Ionenleitfähigkeit der Kristalle der Gruppe B über der der Gruppe A. Obwohl die Kristalle beider Gruppen die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen (s. Kap. 3. 3), zeigen, offensichtlich infolge unterschiedlicher Herstellungsbedingungen (thermische Behandlung), die Kristalle der Gruppe A bei Raumtemperatur eine mittlere Ionenleitfähigkeit von  $1,4 \cdot 10^{-7}$  S/cm und die Kristalle der Gruppe B von  $1,8 \cdot 10^{-6}$  S/cm. Die gemessene Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $1,8 \cdot 10^{-6}$  S/cm stimmt für die Kristalle der Gruppe B gut mit dem in [8] angegebenen Wert überein.

Im unteren Temperaturbereich (25 - 180 °C) weist die Ionenleitfähigkeit aller Kristalle eine vergleichbare Aktivierungsenergie von 0,2 - 0,25 eV auf. Um 200 °C wird ein Übergangsbereich zu stärkeren Temperaturabhängigkeiten mit höheren und zugleich unterschiedlichen Aktivierungsenergien von 0,65 eV (Kristalle A) bzw. 0,45 eV (Kristalle B) gefunden.

Hörlin et al. [39] beschreiben hingegen bei niedrigen Temperaturen höhere Aktivierungsenergien als bei hohen Temperaturen und begründen dies mit einer gekoppelten Bewegung der Vakanzen.

Im für den Ionenaustausch relevanten Temperaturbereich von 300 - 400 °C liegen die Ionenleitfähigkeiten der Kristalle B um den Faktor 10 bis 24 höher, als die der Gruppe A. Der nachgewiesene Unterschied in den K-Beweglichkeiten sollte Einfluß auf die Ionenaustauschgeschwindigkeit haben. In Tab. 9 sind die Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren der Ionenleitfähigkeit zusammengestellt.

Kristallgruppe	$E_A$ [eV] (25 - 180 °C)	$E_A$ [eV] (180 - 400 °C)	$\lg \sigma_0$ [S/cm] (25 - 180 °C)	$\lg \sigma_0$ [S/cm] (180 - 400 °C)
A	0,2	0,45	0,1	1,7
B	0,25	0,65	0,1	1,3

**Tab. 9:** Aktivierungsenergien  $E_A$  sowie präexponentielle Faktoren  $\sigma_0$  in den verschiedenen Temperaturbereichen der Kristallgruppen A und B

### 3. 6 Charakterisierung der Einkristalle nach dem Ionenaustausch

#### 3. 6. 1 Konzentrationsprofile, Diffusionsgleichung und verwendeter Lösungsansatz

Bei dem Ionenaustausch handelt es sich um eine Gegendiffusion von K- und Rb-Ionen. Der Ionen-transport in z-Richtung kann mit dem 2. Fick'schen Gesetz in folgender Form beschrieben werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D(z) \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (8)$$

wobei  $D(z)$  mit  $C(z)$  auch  $D(C)$  bedingt ( $C$ : Konzentration).

Die Lösung für diese Gleichung ist, wenn  $D$ =konstant bzw.  $D=f(z,t)$  oder  $D=f(C)$ :

$$C(z,t) = C_{\text{Of}} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = C_{\text{Of}} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (9).$$

$C_{\text{Of}}$  ist in (9) die Oberflächenkonzentration und  $\frac{z}{2\sqrt{Dt}}$  das Argument der Fehlerfunktion.

Für den Fall, daß  $D=f(C)$  ist, gilt:

$$D(C) = \frac{1}{2t(\partial C/\partial z)_{z_C}} \left[ (1-C(z)) \int_{-\infty}^{z_C} C \, dz + C(z) \int_{z_C}^{+\infty} (1-C) \, dz \right] \quad (10)$$

Näherungsweise gilt dann gemäß [22], [23] in einem unendlichen Halbraum (diese Lösung ist möglich, solange Konzentrationsänderungen in der Nähe der Integrationsgrenzen vernachlässigbar sind [40]):

$$D(C) = \frac{1}{2t(\partial C/\partial z)_{z_C}} \left[ (1-C(z)) \int_0^{z_C} C \, dz + C(z) \int_{z_C}^{z_0} (1-C) \, dz \right] \quad (11).$$

Die Austauschtiefe  $z_0$  ist der geometrische Ort für den gilt:  $C(z_0)=0$ .

Die Konzentrationsprofile  $C(z)$  bzw.  $C(y)$  nach der Zeit  $t$  wurden nach dem Parallelabschliff einer Einkristallseitenfläche (entsprechend Abb. 5) mit Hilfe der Mikrosondenanalyse (s. Kap. 3. 3) bestimmt.

#### 3. 6. 2 Boltzmann-Matano-Analyse der Konzentrationsprofile

Die Auswertung zur Ermittlung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D(C)$  wurde nach [41] durchgeführt. Die mit der Mikrosonde ermittelte Kurve  $C(z)$  wird durch ein Polynom

6ter Ordnung angepaßt, das mit Hilfe eines Matlab-Programms gemäß minimaler Fehlerquadratsumme bestimmt wurde und dieses Profil beschreibt. Mit Hilfe dieses Polynoms wird für jede Konzentration  $C$  die Steigung  $(\partial z/\partial C)_C$  der experimentell ermittelten Kurve  $C(z)$  bestimmt. Mittels (11) kann der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient  $D(C)$  unter Kenntnis der Austauschtiefe  $z_0$ , die der Tiefe entspricht, bei der die mit der Mikrosonde gemessene Fremdionenkonzentration kleiner als  $2\sigma$  ist, berechnet werden.

Vor der Boltzmann-Matano-Analyse muß stets zunächst das Fick'sche Verhalten, d. h. das Vorliegen einer stationären Diffusion geprüft werden. Hierbei ist für verschiedene Zeiten zu überprüfen, inwieweit für eine vorgegebene Temperatur die Profile der Konzentration  $C_{Rb}$  in Abhängigkeit von  $z/t^{1/2}$  übereinstimmen.

### 3. 6. 3 Charakterisierung der Rauigkeit der ionenausgetauschten KTP-Einkristalloberflächen

Die Rauigkeit der unausgetauschten sowie ausgetauschten KTP-Einkristalle wurde mit Hilfe von zwei Methoden bestimmt. Zum einen wurde ein Interferenzmikroskop Micromap - 512 der Firma ATOS (x-y-Auflösung:  $>0,5\ \mu\text{m}$ , max. Höhenauflösung:  $0,1\ \text{nm}$ ) zum anderen ein Atomkraftmikroskop Dimension 3000 der Firma Digital Instruments (x-y-Auflösung:  $0,2\ \mu\text{m}$ ) verwendet.

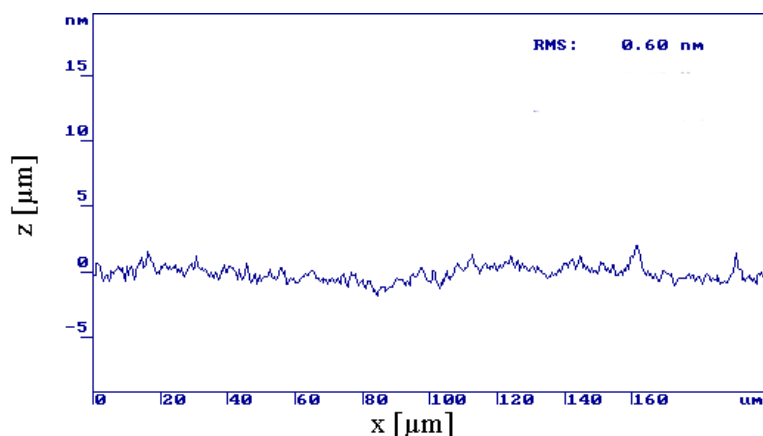
Bei den Messungen mit dem Atomkraftmikroskop wurde im Tapping-Mode gearbeitet. Es wurden stets Flächen mit einer Größe von etwa  $100\ \mu\text{m} \cdot 100\ \mu\text{m}$ , auf denen  $512 \cdot 512$  Punkte gesetzt werden, untersucht. Für diese wurden Rauigkeitsparameter, wie der  $R_q$ -Wert bestimmt. Der  $R_q$ -Wert ist der Mittenrauhwert nach DIN 4768, ISO/DIS 4287/1 (1990) und entspricht der Wurzel aus dem quadratischen Mittel aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der Mittellinie innerhalb der Gesamtmeßstrecke:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{J} \sum_{i=1}^J z_i^2} \quad (12)$$

Der  $R_q$ -Wert wird im weiteren, wie in der Literatur üblich, als RMS-Wert bezeichnet.

Die unausgetauschten KTP-Einkristalle (geschliffen und poliert) weisen eine RMS-Rauigkeit auf, deren Mittelwert, bezogen auf 10 Kristalle,  $1,28 \pm 0,91\ \text{nm}$  beträgt. Mikroskopisch wurden keine Schleifrelikte gefunden.

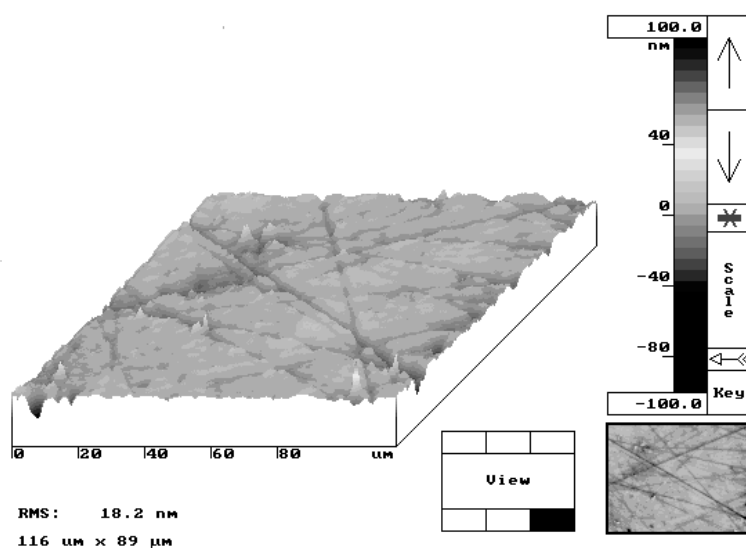
Abb. 17 zeigt einen Oberflächen-Linienscan in der x-y-Ebene, der mit dem Phase-Verfahren des Interferenzmikroskops aufgenommen wurde, wobei unter dem Phase-Verfahren eine definierte Phasenverschiebung des einfallenden monochromatischen Lichtes verstanden wird.



**Abb. 17:** Oberflächen-Linienscan eines unausgetauschten KTP-Einkristalls durchgeführt mit einem Interferenzmikroskop

Nach dem Ionenaustausch weisen die Kristalle Rauigkeiten auf, für die eine Beschreibung aufgrund der fehlenden Gleichmäßigkeit der Rauigkeit mittels RMS nur bedingt gerechtfertigt ist. Dennoch soll hier, um eine gewisse Vergleichbarkeit zu ermöglichen, der RMS-Wert genutzt werden.

Bei den ionenausgetauschten KTP-Einkristallen ist die RMS-Rauigkeit deutlich von der Nitratschmelzenzusammensetzung sowie den Austauschparametern Temperatur und Austauschzeit abhängig. Extreme Veränderungen mit drastischen Störungen der Oberflächenbeschaffenheit wurden bei höchsten Temperaturen (450 °C) und längsten Zeiten ( $t=16$  h) gefunden. Hier existieren vereinzelt Regionen, mit RMS-Rauigkeiten in der Größenordnung von bis zu 3  $\mu\text{m}$ , die auf Korrosion zurückzuführen sind. Daneben existieren auch Bereiche die sehr glatt sind und RMS-Rauigkeiten bis etwa 10 nm aufweisen. In Hinblick auf die Diffusionsuntersuchungen (Probenabmessung mit Bezug zum Konzentrationsprofil) haben sich Länge und Dicke der Kristalle trotz der Erhöhung der Rauigkeiten jedoch nicht meßbar geändert (Meßgenauigkeit  $\pm 1$   $\mu\text{m}$ ). Die Kristalle werden somit durch die Schmelze nicht chemisch aufgelöst. Abb. 18 zeigt exemplarisch eine starke Korrosion. Die Molanteile der verwendeten Nitrate in der Schmelze (Mol-%) sind als Zahlen vor den Nitraten angegeben.

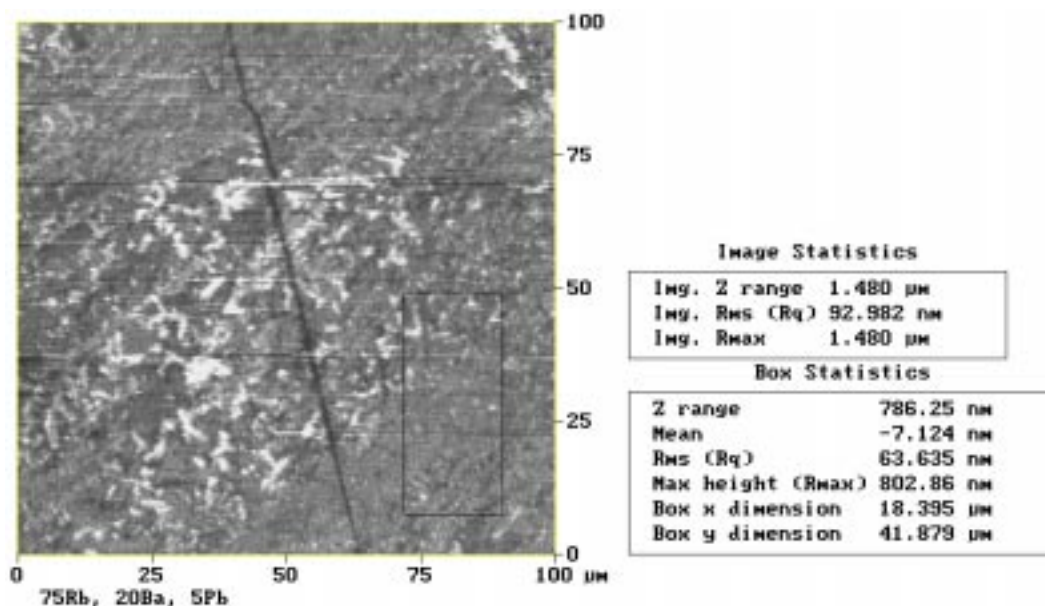


**Abb. 18:** Flächenscan eines ionenausgetauschten KTP-Einkristalls (450 °C, 16 h), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$

Durch die bei langen Austauschzeiten und hohen Temperaturen ablaufenden Korrosionsprozesse werden auf den Kristalloberflächen Schleif- bzw. Polierspuren freigelegt, wie sie in Abb. 18 zu erkennen sind. Dies weist darauf hin, daß beim Ionenaustausch ein selektives Herauslösen des beim Schleifen und Polieren in die Feinschliffrillen eingebrachten KTP-Materials stattfindet.

Der wesentlich stärkere Angriff innerhalb dieser Feinschliffrillen im Vergleich zum kompakten Einkristall weist darauf hin, daß das KTP-Material, mit dem die Feinschliffspuren gefüllt sind, beim Ionenaustausch abgelöst bzw. aufgeraut wird. Derartige Oberflächendefekte können bei einem KTP-Einkristall mit starker Anisotropie der Diffusion zu erheblichen Auswirkungen auf den Ionenaustauschprozeß führen und zu lokalen Schwankungen von Brechzahlprofilen beitragen.

Bei Verwendung von Nitratschmelzen aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$  wird der RMS-Wert gegenüber dem unausgetauschten KTP-Einkristall nicht erhöht. Mit  $\text{Pb(NO}_3)_2$  in der Nitratschmelze erreichen die RMS-Werte beim ausgetauschten KTP-Einkristall eine Größe von etwa 30 - 90 nm, wobei diese Rauigkeit wahrscheinlich durch die höhere Reaktivität der  $\text{Pb(NO}_3)_2$ -Schmelze verursacht wird. Abb. 19 zeigt exemplarisch einen mit dem Atomkraftmikroskop aufgenommenen Flächen-scan eines mit  $\text{Pb(NO}_3)_2$  ausgetauschten KTP-Einkristalls.



**Abb. 19:** Kristalloberfläche nach einem Ionenaustausch (350 °C, 8 min),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 20 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 5 \text{ Pb(NO}_3)_2$

Die Betrachtung der polaren Oberflächen +z und -z ergab bemerkenswerterweise keine Unterschiede in den Oberflächenrauigkeiten.

Es läßt sich feststellen, daß hohe Rauigkeiten durch den korrosiven Angriff der Nitratschmelzen bei höchsten Temperaturen und längeren Austauschzeiten (>400 °C, 16 h) bedingt und nicht vorzugsweise durch mechanische Spannungen bei stark ausgetauschten Kristallen (Kristallgitteraufweitung) verursacht werden.

In Tab. 10 sind die Ergebnisse der RMS-Messungen im Überblick zusammengefaßt.

	KTP (unausgetauscht)	KTP ausgetauscht		
		75 RbNO <sub>3</sub> · 25 KNO <sub>3</sub> (450 °C)	75 RbNO <sub>3</sub> · 25 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (350 °C)	RbNO <sub>3</sub> - Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (350 °C)
<b>RMS</b>	1,3 nm	10 nm z. T. 3000 nm	1,3 nm	30 - 50 nm

**Tab. 10:** RMS-Werte des unausgetauschten sowie ionenausgetauschten KTP

Bei Temperaturen unterhalb 400 °C und Austauschzeiten von weniger als 4 h weisen die Kristalloberflächen nach dem Ionenaustausch korrosionsbedingte Kristallaufrauhungen durch die eingesetzten Nitratschmelzen auf, die deutlich unter RMS-Werten von 10 nm liegen und als glatt zu bezeichnen sind. Die Möglichkeit, diese ausgetauschten Kristalle optisch hinsichtlich einer möglichen Brechzahlerhöhung zu untersuchen, ist gegeben. Mithin scheinen diese Austauschbedingungen geeignet, um optische Bauelemente herzustellen.

### 3. 6. 4 Untersuchungen der Brechzahlerhöhung mit der m-Linienspektroskopie

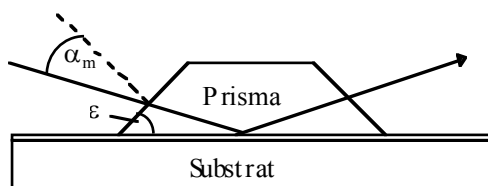
Das Verfahren der m-Linienspektroskopie, das in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt wurde, wurde angewendet, um den Einfluß des Ionenaustauschs im KTP-Einkristall auf die Brechzahl des ausgetauschten Kristalls zu untersuchen. Bei diesem Verfahren wird Laserlicht bestimmter Wellenlänge und Polarisation über ein Prisma in den durch Ionenaustausch erzeugten schichtförmigen Wellenleiter eingekoppelt und durch winkelaufgelöste Messung der Einkoppeleffizienz die effektiven Brechzahlen der im Wellenleiter geführten Moden bestimmt. Das Brechzahlprofil des Wellenleiters kann hieraus unter Nutzung des inversen Wenzel-Kramer-Brillouin- (iWKB) Verfahrens bei vorgegebener mathematischer Profilfunktion rekonstruiert werden. Werden mehrere Laserwellenlängen verwendet, so kann die Dispersion der Brechzahlerhöhung bestimmt bzw. bei bekannter Dispersion die Meßgenauigkeit erhöht werden.

Es interessierte vor allem die mit einem bestimmten Gehalt an Fremdionen im KTP-Einkristall einhergehende Brechzahländerung  $\Delta n$  sowie die Zuordnung dieser Brechzahländerung mittels der Kenntnis der Konzentrationsprofile zu einem Gehalt an Fremdionen.

Bei der m-Linienspektroskopie wird genutzt, daß geführte Moden, m-Linien, angeregt werden, falls der Winkel  $\alpha_m$  und damit  $\Theta_m$  die Phasenanpaßbedingung

$$N_m = n_p \sin \Theta_m \quad (13)$$

( $\Theta_m$ : Einfallswinkel am Wellenleiter,  $\alpha_m$ : Einfallswinkel zum Lot auf die Eintrittsfläche des Prismas, s. Abb. 20) mit der Prismenbrechzahl  $n_p$  erfüllt [42]



**Abb. 20:** Definition der Winkel bei der m-Linienspektroskopie

Aus (13) und dem Snellius'schen Brechungsgesetz erhält man unter Verwendung des Prismenbasiswinkels  $\varepsilon$  eine Gleichung zur Berechnung der effektiven Modenbrechzahlen  $N_m$

$$N_m = n_p \sin [\varepsilon + \arcsin (\sin \alpha_m / n_p)] \quad (14)$$

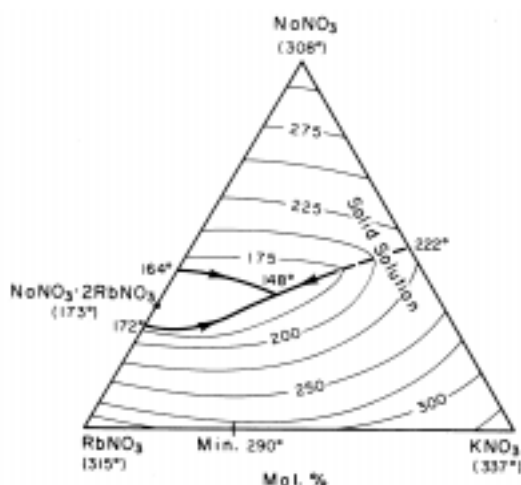
Die Ermittlung des Brechzahlprofils  $n(x)$  wurde mittels des Programms GRADIENT [43] durchgeführt. Die Genauigkeit bei  $\Delta\varepsilon \leq 30''$ ,  $\Delta n_p \leq 10^{-4}$  und  $\Delta\alpha_m \leq 30''$  beträgt  $\Delta N_m \leq 2 \cdot 10^{-4}$  [44].

## 4. Thermische Untersuchungen an den verwendeten Nitratschmelzen

### 4.1 Kriterien für die Auswahl der verwendeten Nitratschmelzen

Für die durchgeführten Untersuchungen wurden ausschließlich Salzschnmelzen auf Basis von Nitraten verwendet, da sie tiefe Schmelzpunkte sowie im allgemeinen eine hohe Verfügbarkeit freibeweglicher Kationen, d. h. ein hohes thermodynamisches Potential aufweisen. Desweiteren besitzen sie eine geringe Viskosität, was eine leichte Homogenisierbarkeit ermöglicht. Die Auswahl der geeigneten Nitratschmelzen erfolgte anhand von Phasendiagrammen, die der Referatemonografie von Levin et al. [45] entnommen wurden.

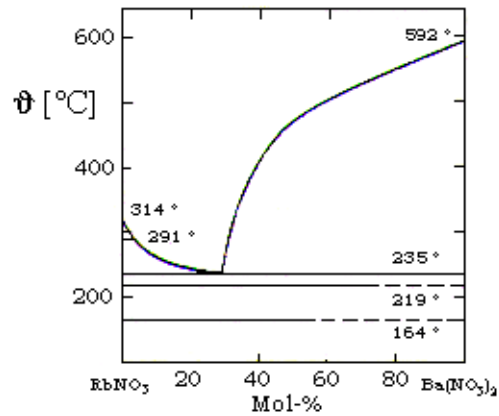
Die Eignung von  $\text{RbNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Schmelzen für einen Rb/K-Ionenaustausch im KTP ist aus dem Phasendiagramm des  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{RbNO}_3$ -Systems von Diogenev et al. [46] ablesbar (s. Abb. 21).



**Abb. 21:** Phasendiagramm  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{RbNO}_3$  (aus [46])

Der Schmelzpunkt von reinem  $\text{KNO}_3$  liegt bei  $\vartheta = 337^\circ\text{C}$ , der von reinem  $\text{RbNO}_3$  bei  $\vartheta = 315^\circ\text{C}$ . Dem Phasendiagramm ist zu entnehmen, daß die niedrigste Schmelztemperatur durch eine Zusammensetzung von 65  $\text{RbNO}_3$  · 35  $\text{KNO}_3$  (Eutektikum) realisiert wird und  $\vartheta = 290^\circ\text{C}$  beträgt. Um einen möglichst hohen Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  zu erreichen, wurde eine Nitratschmelze aus 75  $\text{RbNO}_3$  · 25  $\text{KNO}_3$  ausgewählt, die einen Schmelzpunkt von  $\vartheta = 296^\circ\text{C}$  erwarten läßt.

Für die Auswahl der Nitratschmelzen in Hinblick auf zweifach geladene Kationen eignet sich das Phasendiagramm  $\text{RbNO}_3$ - $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  von Pljuschtschew et al. [47]. Aus Abb. 22 wird ersichtlich, daß auch  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -haltige  $\text{RbNO}_3$ -Schmelzen aufgrund der niedrigen Schmelzpunkte bis zu Anteilen von etwa 30 Mol-%  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  für einen Ionenaustausch geeignet sind.



**Abb. 22:** Phasendiagramm  $\text{RbNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2$  (aus [47])

$\text{Pb(NO}_3)_2$  sollte neben  $\text{Ba(NO}_3)_2$  für den Ionenaustausch im KTP ebenfalls geeignet sein, weshalb im folgenden auf das Schmelzverhalten von  $\text{Pb(NO}_3)_2$  eingegangen wird.

$\text{Pb(NO}_3)_2$  kann nicht unzersetzt aufgeschmolzen werden [48]. Es zersetzt sich partiell unter Entwicklung von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_2$  zu  $\text{PbO}$  [49]. Thermogravimetrische Untersuchungen von Duval et al. [50] zeigen bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 5 K/min eine langsam beginnende Zersetzung bei  $\vartheta=280\text{ °C}$ , die sich bei  $\vartheta=500\text{ °C}$  beschleunigt und bei  $\vartheta=648\text{ °C}$  beendet ist. Das Phasendiagramm des Systems aus  $\text{NaNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2\text{-Pb(NO}_3)_2$  [51] wurde als Orientierung für das Verhalten von  $\text{RbNO}_3$ -reichen Schmelzen aus dem System  $\text{RbNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2\text{-Pb(NO}_3)_2$  herangezogen. Bei Gehalten von 75 Mol-%  $\text{RbNO}_3$  sollte der Schmelzpunkt von Nitratschmelzen mit weniger als 15 Mol-%  $\text{Pb(NO}_3)_2$  unter  $\vartheta=300\text{ °C}$  liegen und Ionenaustauschuntersuchungen bei  $\vartheta=350\text{ °C}$  mit einer solchen Zusammensetzung durchgeführt werden können.

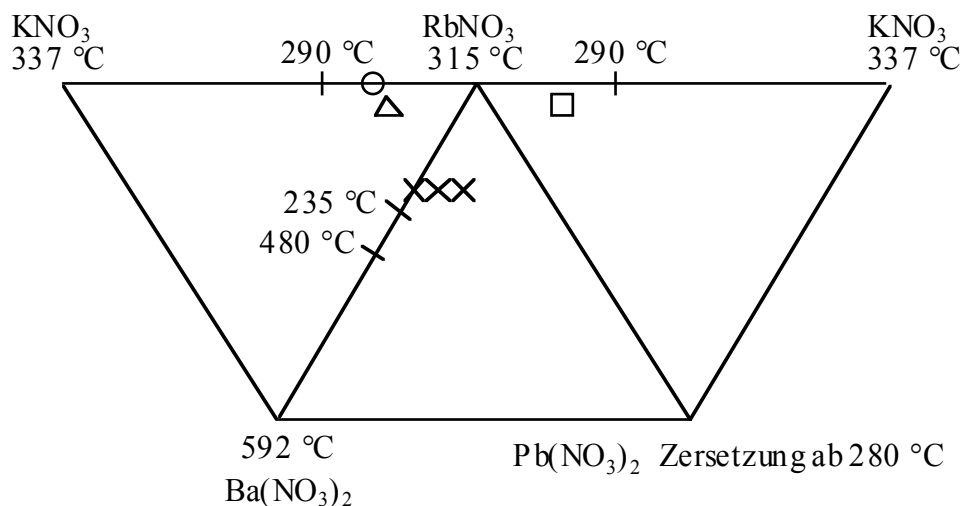
Auch dreifach geladene Kationen mit möglicherweise merklichen Beiträgen zur Brechzahlerhöhung sollen in die Untersuchungen einbezogen werden.

Über Nitratschmelzen mit Anteilen an  $\text{BiONO}_3$  bzw.  $\text{La(NO}_3)_3$  existieren in der Literatur keine Angaben. Um die Eignung dieser Nitratsalze als Zusatz zur Schmelze festzustellen, wurden daher eigene DTA- und TG-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Kap. 4. 2 dargestellt sind.

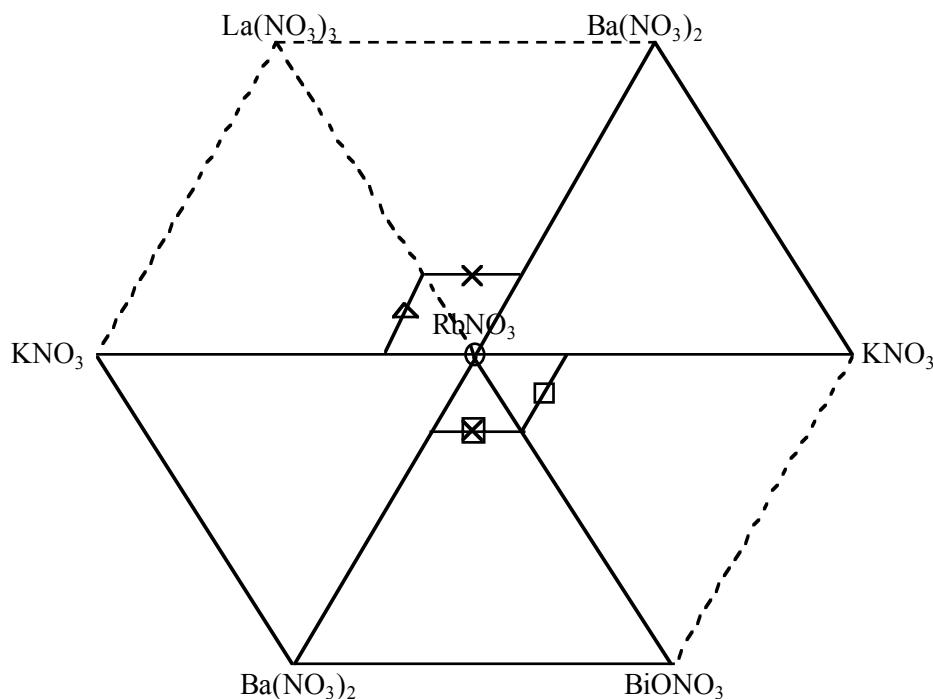
Um die Vergleichbarkeit zu wahren, wurden bei allen Ionenaustauschexperimenten stets Schmelzen mit 75 Mol-%  $\text{RbNO}_3$  verwendet und die verbleibenden 25 Mol-% durch  $\text{KNO}_3$  und/oder Nitratsalze von zwei- bzw. dreifach geladenen Kationen ergänzt.

In Abb. 23 und Abb. 24 sind die verwendeten Nitratzusammensetzungen dargestellt, die den experimentellen Rahmen für die Untersuchungen in dieser Arbeit darstellen, wobei das Basissystem aus  $\text{RbNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2$  gebildet wird, das durch Komponenten mit zweiwertigen ( $\text{Pb(NO}_3)_2$ ) und dreiwertigen Kationen ( $\text{BiONO}_3$ ,  $\text{La(NO}_3)_3$ ) erweitert wird. Es wurden innerhalb dieses Basissystems zahlreiche Mischungen realisiert.





**Abb. 23:** Zusammenstellung von verwendeten Nitratschmelzen des Systems  $\text{RbNO}_3\text{-KNO}_3$  (einwertige Kationen) und  $\text{RbNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2$  bzw.  $\text{RbNO}_3\text{-KNO}_3\text{-Pb(NO}_3)_2$  (mit zweiwertigen Kationen) mit aus der Literatur bekannten Schmelzpunkten; Molanteile



**Abb. 24:** Zusammenstellung von verwendeten Nitratschmelzen mit dreiwertigen Kationen; Molanteile

## 4.2 DTA- und TG-Untersuchungen der Nitratschmelzen

Die Untersuchungen wurden mit der Thermoanalysenapparatur Setaram TG/DTA-92 in Luft durchgeführt. Hierbei wurde einheitlich eine Heizrate von 5 K/min vorgegeben. Nach Erreichen der Endtemperatur von 500 °C wurde ebenfalls mit 5 K/min abgekühlt. Als Tiegelmaterial wurde im allgemeinen Platin verwendet. Nur für Nitratschmelzen mit  $\text{Pb(NO}_3)_2$  und  $\text{BiONO}_3$  wurde Korund herangezogen, um die Entstehung von Pb-Pt- bzw. Bi-Pt-Legierungen zu vermeiden. Die verwendeten Ausgangsnitrate wurden nicht vorgeschmolzen, sondern nach dem Aufmörsern und Mischen sofort vermessen.

Alle nachfolgend erwähnten Nitratschmelzenzusammensetzungen wurden mit der Thermogravimetrie hinsichtlich Massekonstanz bzw. Zersetzung sowie mit der DTA auf Phasenumwandlungen untersucht.

Die Nitratmischungen mit 75 Mol-%  $\text{RbNO}_3$  sind bis zu den Temperaturen, oberhalb derer der Ionenaustausch durchgeführt werden soll, geschmolzen.

In Tab. 11 sind die untersuchten Nitratschmelzen mit den experimentell bestimmten Masseverlusten und beobachteten Wärmeeffekten zusammengefaßt.

Nitrat	Masseverlust $\Delta m/m_0$ [%]	Umwandlungen * mit Wärmeeffekten bei $T_U$ [°C]	Schmelzpunkt ** $T_S$ [°C]
$\text{RbNO}_3$	0,34 (oberhalb 300 °C massekonstant)	150-170 (164: $\delta \rightarrow \gamma$ [47]) 220-250 (219: $\gamma \rightarrow \beta$ [47]) 280-300 (vgl. Abb. 22)	310 ↑, 300 ↓ (315 [46])
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$	0,26 (bis 500 °C)	90-215	300 ↑, 290 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{Ba(NO}_3)_2$	0,23 (bis 500 °C)	150-170 200-230	245 ↑, 250 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{Ba(NO}_3)_2$ · 5 $\text{Pb(NO}_3)_2$	0,32 (oberhalb 350 °C massekonstant) > 1 oberhalb 400 °C	160-170 200	220 ↑, 215 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{Ba(NO}_3)_2$ · 12,5 $\text{Pb(NO}_3)_2$	0,23 (bis 400 °C) 5,97 (bis 500 °C)	155-175	175 u. 210 ↑, 210 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{Ba(NO}_3)_2$ · 12,5 $\text{BiONO}_3$	1,15 (bis 350 °C) 6,55 (bis 500 °C)	70-230	245 ↑, 210 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{KNO}_3$ · 12,5 $\text{BiONO}_3$	0,28 (bis 500 °C)	70-170	245 ↑, 205 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{Ba(NO}_3)_2$ · 12,5 $\text{La(NO}_3)_3$	4,50 (bis 460 °C)	70-170	210 ↑, 210 ↓
75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{KNO}_3$ · 12,5 $\text{La(NO}_3)_3$	8,00 (bis 300 °C)	80-170	200 ↑, 280 ↓

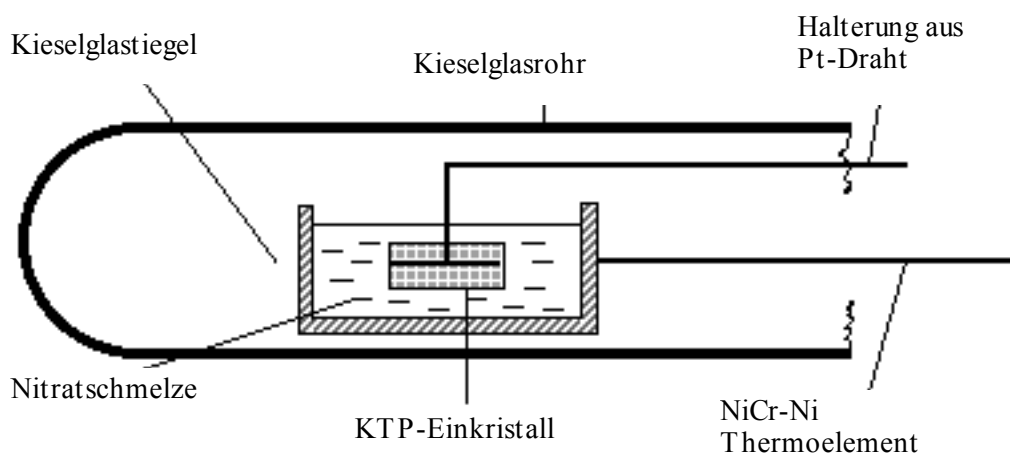
**Tab. 11:** TG- und DTA-Untersuchungen an ausgewählten Nitraten, 9:25→500→25 °C mit 5 K/min (180 min);  $m_0$ : 50 - 100 mg; (\*: Temperaturbereiche umfassen auftretende diskrete Wärmeeffekte beim Aufheizen und Abkühlen summarisch; \*\*: Peakmaximum, aufheizend ↑ und abkühlend ↓)

Die experimentellen Masseverluste der Nitratmischungen, die  $\text{RbNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  bzw.  $\text{Ba(NO}_3)_2$  enthalten, erweisen sich unter den gegebenen Meßbedingungen bis zu praktisch relevanten Temperaturen für den Ionenaustausch von 400 °C stets kleiner als 0,5 % und sind nachweislich vorzugsweise auf „Oberflächen“-Restwasser zurückzuführen. Die Masseverluste von  $\text{BiONO}_3$ - bzw.  $\text{La(NO}_3)_3$ -haltigen Mischungen liegen verständlicherweise aufgrund der partiellen thermischen Zersetzung dieser Schwermetallnitrates bei Temperaturen um 350 °C etwas höher, sind jedoch < 8 %, wodurch die dreifach geladenen Kationen chemisch in den Schmelzen präsent bleiben sollten.

## 5. Untersuchungen zum Kationenaustauschverhalten

### 5.1 Experimentelle Bedingungen für den Ionenaustausch an KTP-Einkristallen im Kontakt mit Nitratschmelzen

Der Austausch des Kaliumions gegen die Fremdionen wurde durch Einbringen der KTP-Einkristalle in die Nitratschmelzen realisiert. Die Nitratschmelzen mit einer Reinheit von mindestens 99,9 ma.-% (p.a. Qualität), deren Masse stets etwa 9g betrug, wurden zunächst gemischt und gemörsert sowie anschließend in Kieselglastiegel gefüllt. Der Kieselglastiegel wurde in ein Kieselglasrohr eingebracht, welches sich in einem Rohrofen TZF 12/75 der Firma Carbolite (Sheffield, England) mit Eurotherm Regler 818P befand. Die experimentelle Anordnung innerhalb des Kieselglasrohres ist in Abb. 25 dargestellt.



**Abb. 25:** Experimentelle Anordnung beim Ionenaustausch im Rohrofen

Die Nitratschmelzen wurden bis auf etwa 10 °C über die Austauschtemperatur aufgeheizt. Ausgehend von dieser Temperatur erfolgte langsam eine Abkühlung mit 0,2 K/min auf die Austauschtemperatur, die danach etwa 60 min gehalten wurde. Die Kristalle, die wie ein Paket mit Platindraht geschnürt wurden, befanden sich in dieser Zeit oberhalb der Nitratschmelze im Ofen. Nach der 60minütigen Haltezeit wurden die Kristalle in die Nitratschmelze eingetaucht und dort die gesamte Austauschzeit belassen. Während des Ionenaustauschs wurden die Kristalle in unregelmäßigen Abständen in der Schmelze bewegt, um ein Verarmen an Fremdionen im Grenzflächenbereich zu vermeiden. Nach dem Austausch wurden die Kristalle außerhalb der Nitratschmelze, an einer kühleren Stelle des Ofens so abgekühlt, daß nach einer Minute eine Temperatur von  $\vartheta < 250$  °C erreicht war, bei der die Diffusion gegenüber der Diffusion bei den Austauschbedingungen vernachlässigt werden kann. Dadurch ist die in [9] und [52] beschriebene Verfälschung des Diffusionsprofils, die bei längerem Tempern auftreten würde, vermeidbar. Die Abkühlgeschwindigkeit wurde zum anderen so gewählt, daß der Kristall beim Abkühlen nicht infolge von Eigenspannungen zu Rißbildung neigt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Kristalle durch zügiges Auflösen anhaftender Nitratschmelzen in warmem Wasser von diesen Salzresten befreit.

Die Kristalle wurden nach dem Austausch gezielt so geschliffen und poliert, daß eine neue Oberfläche, auf der die aus der Diffusion resultierenden Konzentrationsprofile in c- sowie in b-Richtung unabhängig von der Diffusion in a-Richtung untersucht werden können, entstand. Die untersuchte Oberfläche ist in Abb. 5 (s. Kap. 3. 2) schraffiert dargestellt, die Untersuchungsrichtungen sind mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Analysen der Konzentrationsprofile wurden jeweils an der Kantenmitte begonnen und auf einer Linie senkrecht zur Kante in c- bzw. b-Richtung durchgeführt [53]. Durch die Messung in der Kantenmitte des Kristalls, kann davon ausgegangen werden, daß keine Diffusion in eine andere als die zu untersuchende Richtung einen Beitrag zum Konzentrationsprofil liefert. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit wurden i. allg. drei Wiederholungsmessungen vorgenommen.

Die Austauschtemperatur  $\vartheta$  wurde bei den Untersuchungen zum Austauschverhalten zwischen 350 und 450 °C ( $\pm 1$  K) und die Austauschzeit  $t$  zwischen 8 min und 16 h variiert.

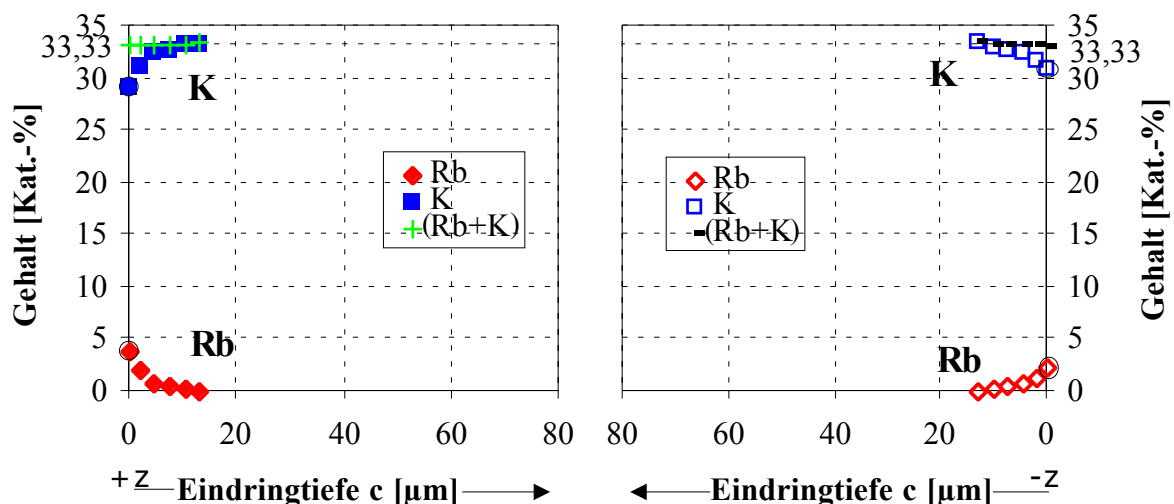
## 5. 2 Ionenaustausch mit $\text{RbNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Nitratschmelzen

### 5. 2. 1 Rb/K-Austausch bei verschiedenen Temperaturen

Das Rb/K-Austauschverhalten der KTP-Einkristalle wurde bei Verwendung von  $\text{RbNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ -Schmelzen im Temperaturbereich von 350 - 450 °C untersucht. Um die Abhängigkeit des Rb/K-Austauschverhaltens von der kristallographischen Richtung zu erfassen, wurden für die Untersuchungen die c- und b-Richtung ausgewählt.

Die Nitratschmelze bestand bei diesen Experimenten aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ . Die KTP-Einkristalle wurden jeweils 8 min, 4 h bzw. 16 h in Kontakt mit der Nitratschmelze gebracht.

Zunächst wurden die Kristalle der Gruppe B mit der höheren K-Beweglichkeit (s. Kap. 3. 5) untersucht. In den Abbn. 26 - 28 sind die durch Ionenaustausch realisierten Konzentrationsprofile für  $\vartheta=350$  °C bei verschiedenen Austauschzeiten in c-Richtung sowohl von der +z- als auch von der -z-Oberfläche in den Kristall hinein dargestellt.



**Abb. 26:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (350 °C, 8 min), (c-Richtung),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$

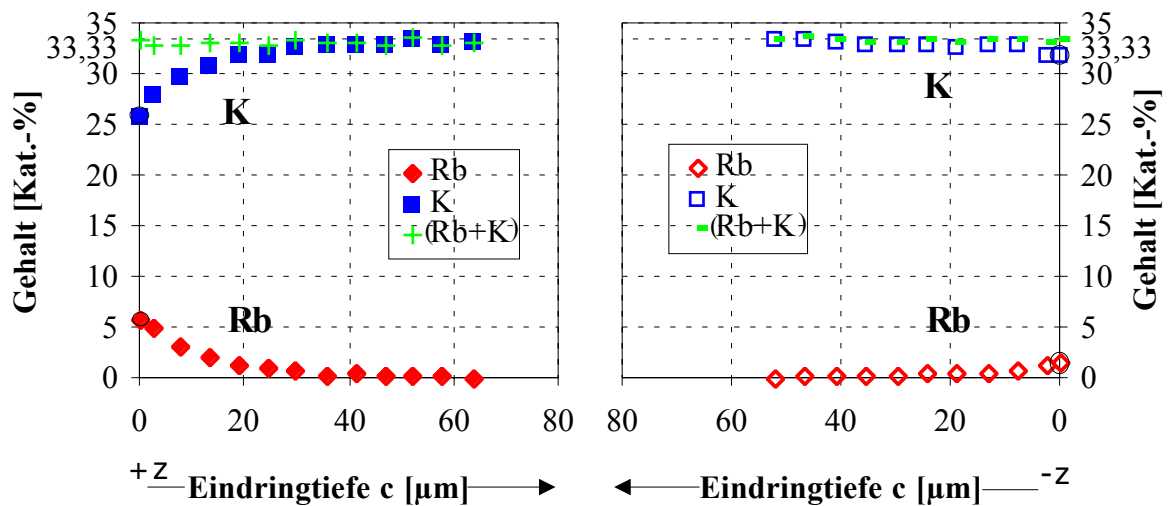
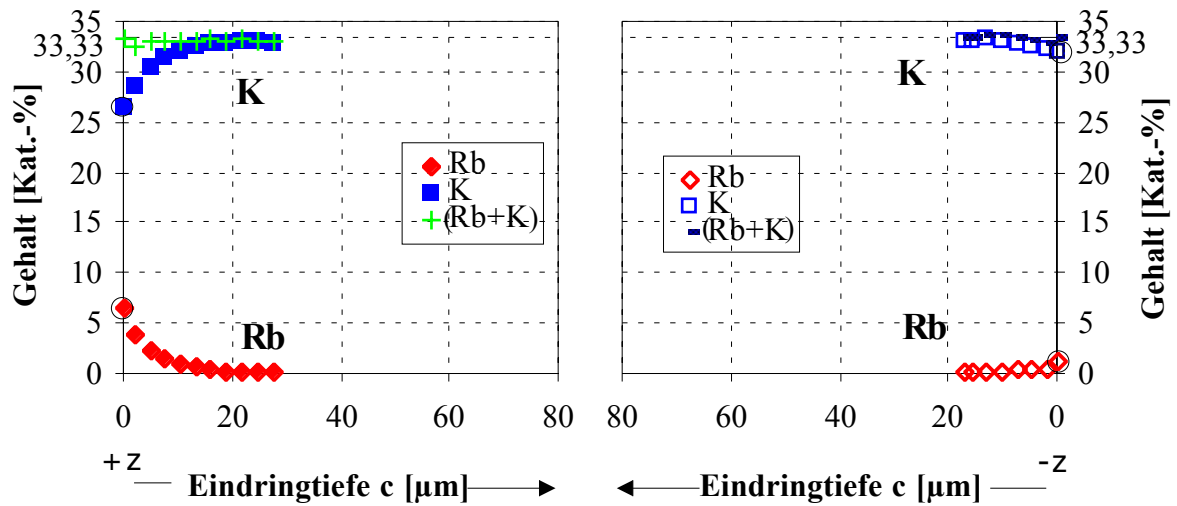


Abb. 28: Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350\text{ °C}$ ,  $16\text{ h}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$

In den Abb. 29 - 31 sind die Konzentrationsprofile für  $9=400\text{ °C}$  dargestellt.

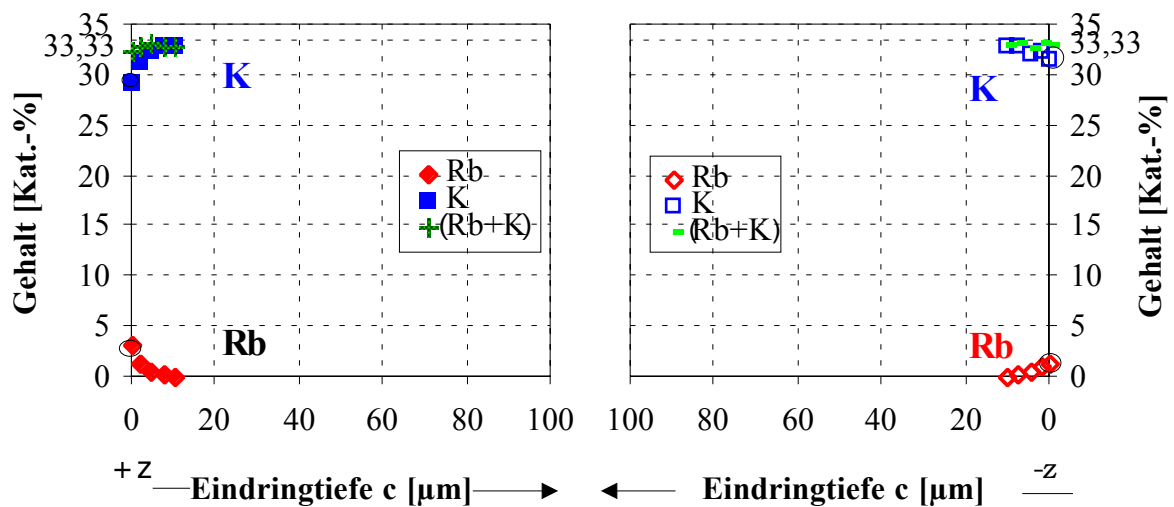
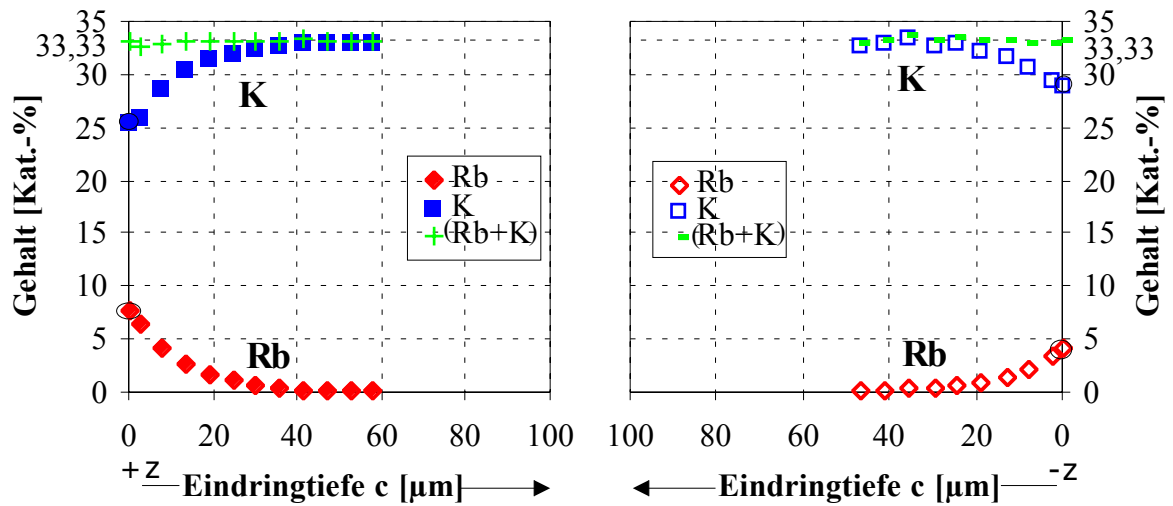
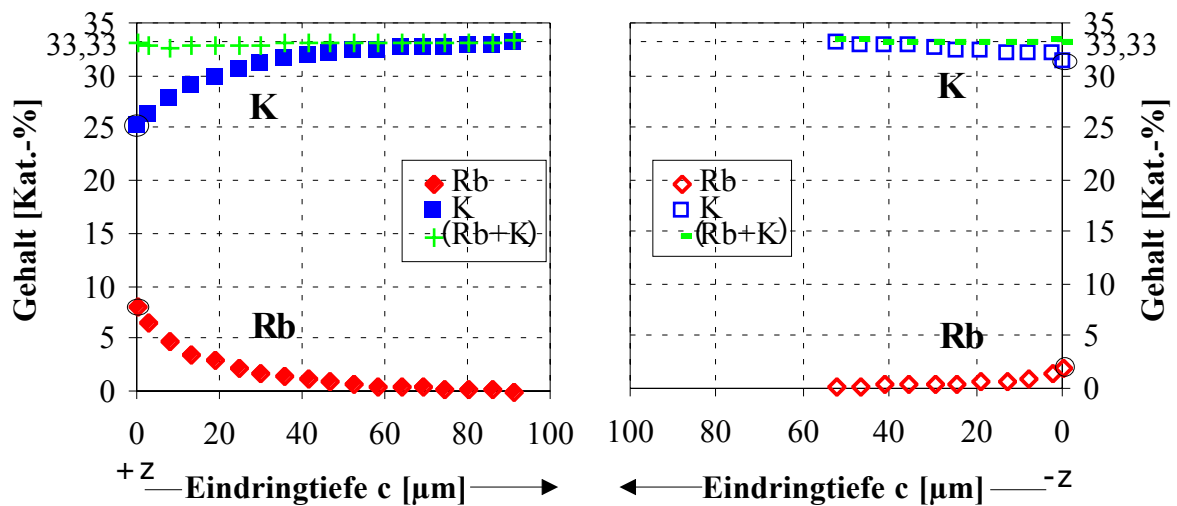


Abb. 29: Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $400\text{ °C}$ ,  $8\text{ min}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$

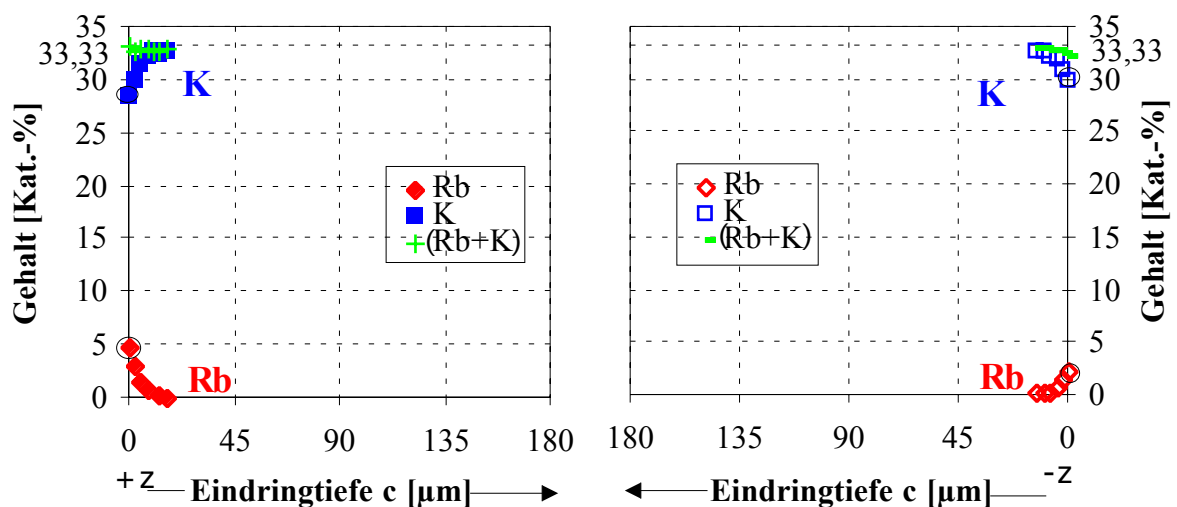


**Abb. 30:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $400\text{ °C}$ ,  $4\text{ h}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$

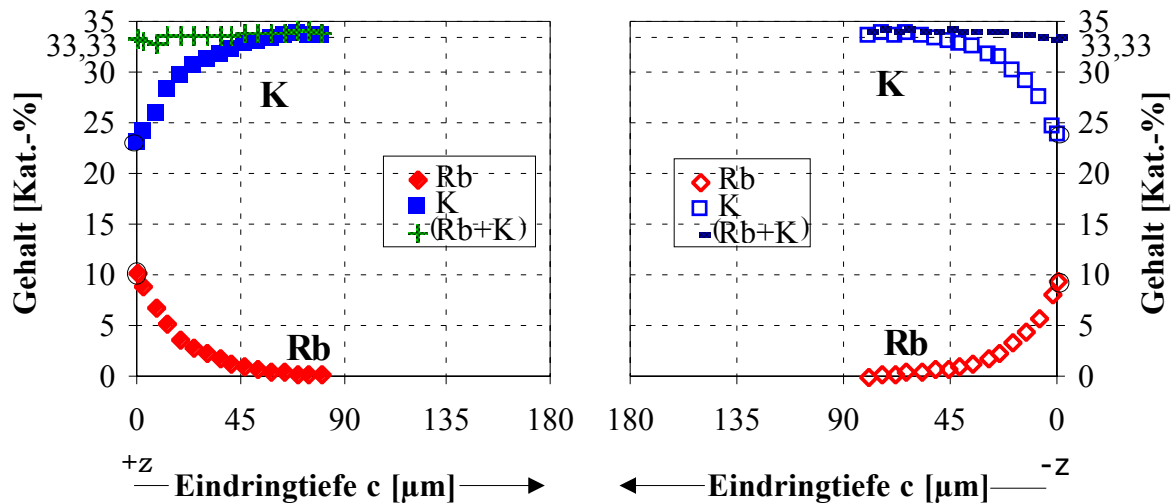


**Abb. 31:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $400\text{ °C}$ ,  $16\text{ h}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$

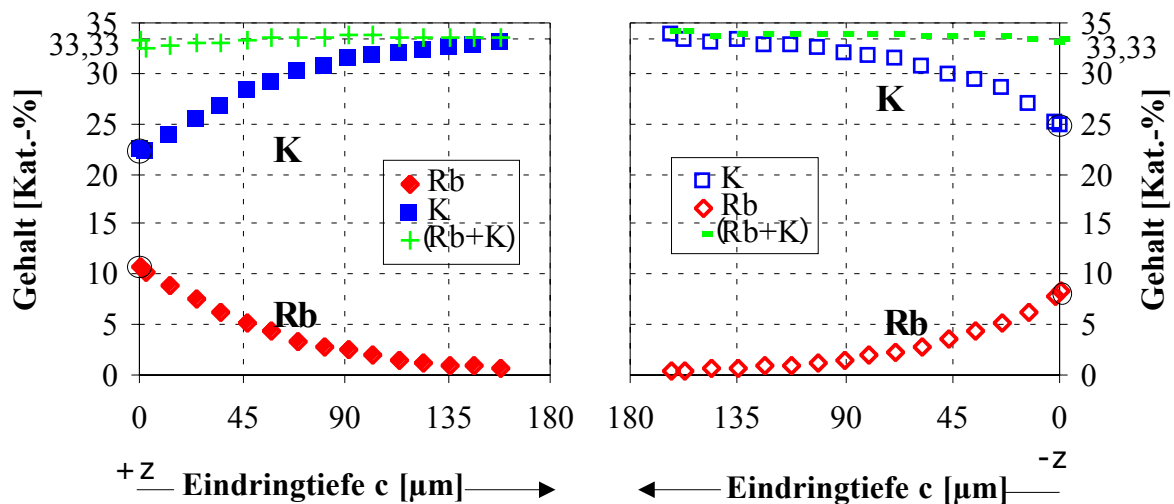
In den Abb. 32 - 34 sind die Konzentrationsprofile für  $9=450\text{ °C}$  dargestellt.



**Abb. 32:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $450\text{ °C}$ ,  $8\text{ min}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$



**Abb. 33:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $450\text{ °C}$ ,  $4\text{ h}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$



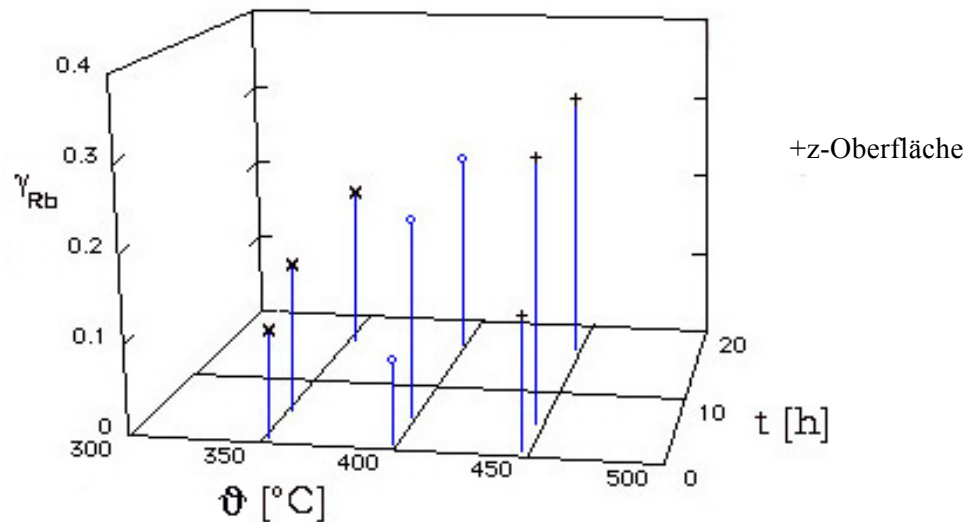
**Abb. 34:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $450\text{ °C}$ ,  $16\text{ h}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$

Die Abbn. 26 - 34 belegen sehr deutlich die mit wachsender Temperatur zunehmende Eindringtiefe der Fremdkationen  $\text{Rb}^+$  in das KTP, welche von der  $+z$ -Oberfläche aus stets größer oder gleich derjenigen von der  $-z$ -Oberfläche ist. Hierbei ist beobachtbar, daß der Unterschied zwischen den Eindringtiefen mit zunehmender Austauschzeit geringer wird.

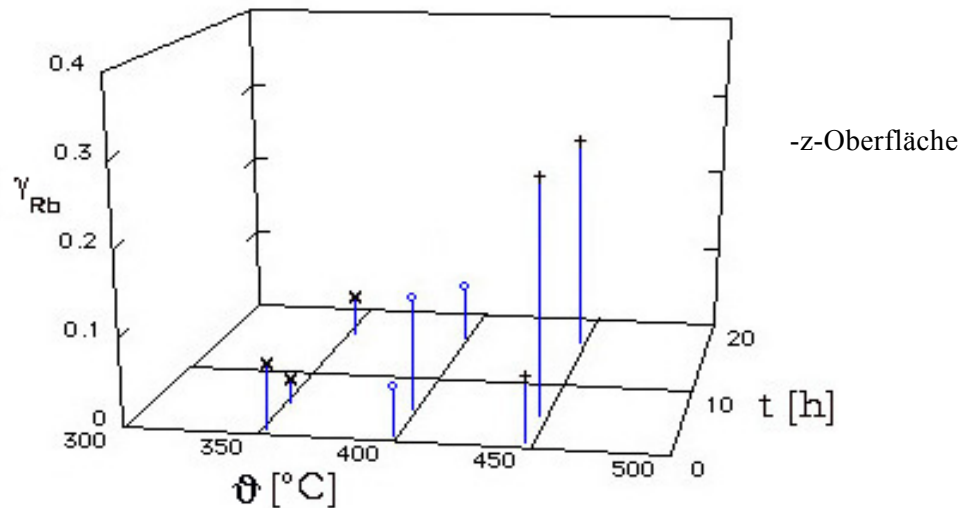
### 5. 2. 1. 1 Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche

Die in den Abbildungen vorgenommene Addition der unabhängigen Meßwerte der Konzentration des Rubidiums und des Kaliums (durch  $+$  bei  $(+z)$  und  $-$  bei  $(-z)$  gekennzeichnet) belegt die Komplementarität der Konzentrationsprofile, die die lokale Elektroneutralität beim Rb/K-Austausch bestätigt. Es gilt bei allen drei Temperaturen  $C_{\text{Rb}} + C_{\text{K}} = (33,18 \pm 0,28)\text{ Kat.-%}$ .

In Abb. 35 und 36 sind die ermittelten Rb-Austauschgrade für alle aufgeführten Temperaturen und Zeiten für die  $+z$  - bzw. die  $-z$ -Oberfläche zusammengefaßt.



**Abb. 35:** Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  an der +z-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  und der Austauschzeit  $t$ ; Nitratschmelze:  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$



**Abb. 36:** Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  an der -z-Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  und der Austauschzeit  $t$ ; Nitratschmelze:  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$

Augenfällig wird sofort das unterschiedliche Verhalten der +z- und der -z-Oberflächen. Die +z-Oberflächen haben bei kurzen Austauschzeiten und unteren Austauschtemperaturen einen deutlich höheren Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  als die -z-Oberflächen.

Aus Abb. 35 wird deutlich, daß sich bereits nach 4 h an der +z-Oberfläche ein Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  eingestellt hat, der auch noch nach 16 h gefunden wird. Aus dieser Konstanz kann auf die Einstellung eines Rb/K-Austauschgleichgewichtes zwischen der  $\text{K}_{1-\gamma}\text{Rb}_\gamma(\text{TiO})\text{PO}_4$ -Einkristalloberfläche und der Nitratschmelze geschlossen werden.

Aus Abb. 36 ist zu entnehmen, daß an der -z-Oberfläche erst bei 450 °C nach 4 h ein mit der +z-Oberfläche vergleichbarer Austauschgrad beobachtet wird. Bei 350 sowie 400 °C weisen Schwankungen der Werte auf eine verminderte Prozeßreproduzierbarkeit in der „Vor-Gleichgewichts“-Austauschzeit hin. Die beiden z-Oberflächen sind aus thermodynamischer Sicht als unabhängige

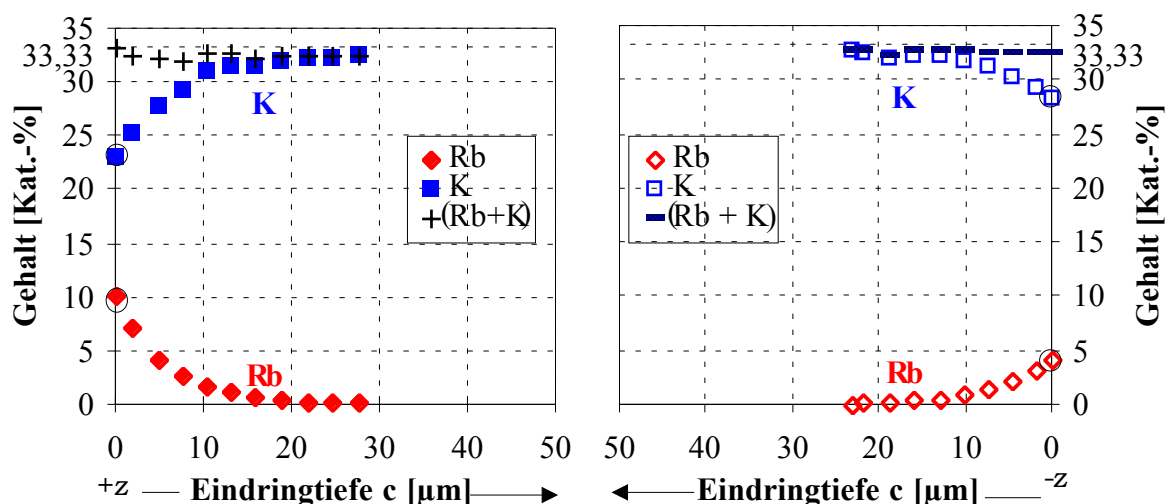


Oberflächen anzusehen, die selbst nicht zwangsläufig im Gleichgewicht stehen (s. Kap. 2. 3). Daher ist es möglich, daß eine unterschiedliche Gleichgewichtseinstellung mit der Nitratschmelze erfolgt. Mit wachsender Temperatur wird eine Anpassung der Austauschgrade an den polaren z-Flächen beobachtet, wobei für  $t \geq 4$  h gefunden wird:

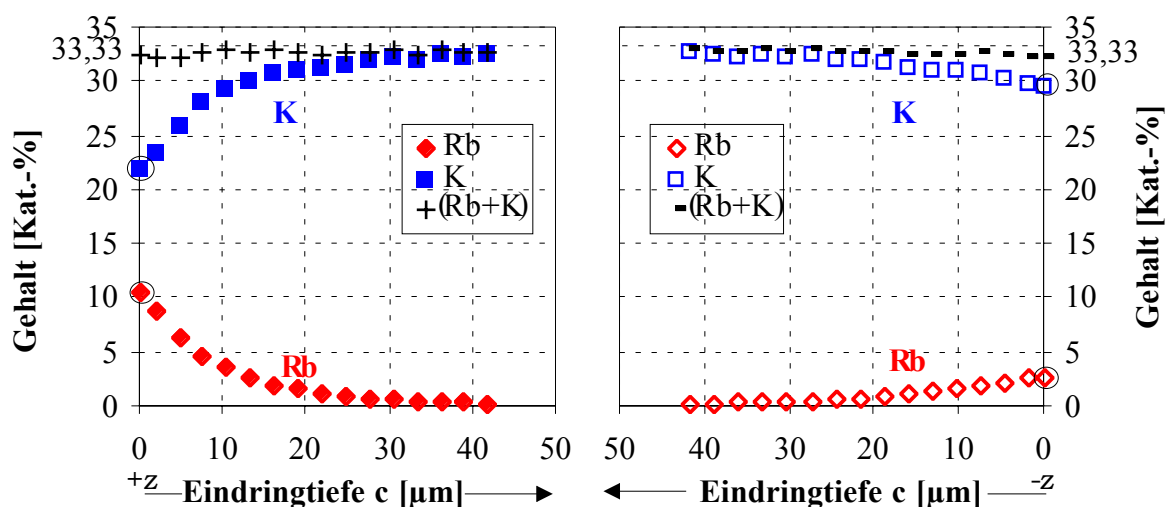
$$350\text{ }^{\circ}\text{C}: \gamma_{\text{Rb}}(+z) \approx 4 \gamma_{\text{Rb}}(-z)$$

$$450\text{ }^{\circ}\text{C}: \gamma_{\text{Rb}}(+z) \approx 1,2 \gamma_{\text{Rb}}(-z).$$

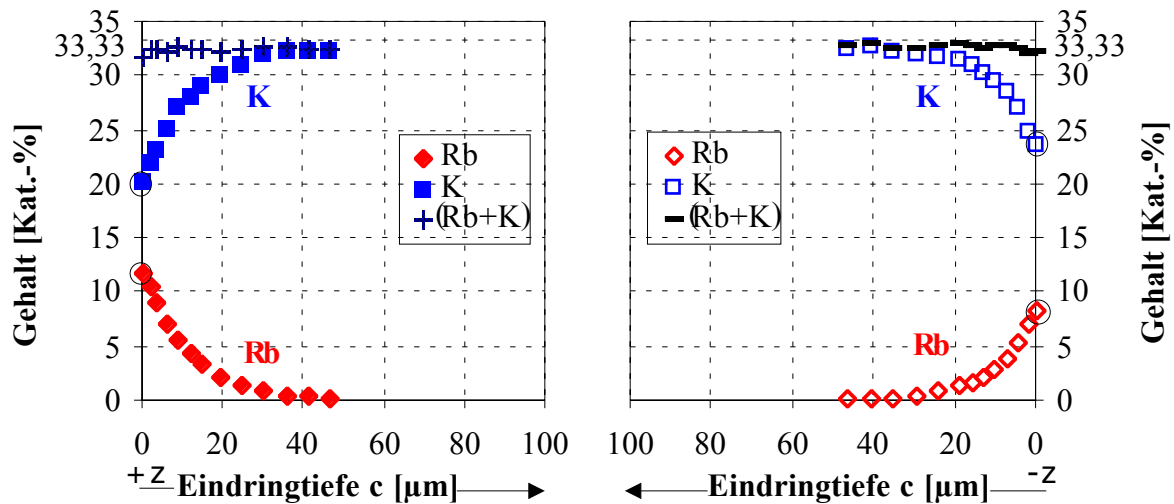
In die Untersuchungen wurden auch Kristalle der Gruppe A mit der geringeren K-Beweglichkeit einbezogen (s. Kap. 3. 5). Die Austauschexperimente bei 400 und 450 °C mit den Austauschzeiten  $t$  von 4 und 16 h wurden mit diesen Kristallen durchgeführt, um den Einfluß des Defektgehaltes auf die Einstellung des Austauschgleichgewichtes zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Austauschexperimente sind in den Abb. 37 - 40 dargestellt.



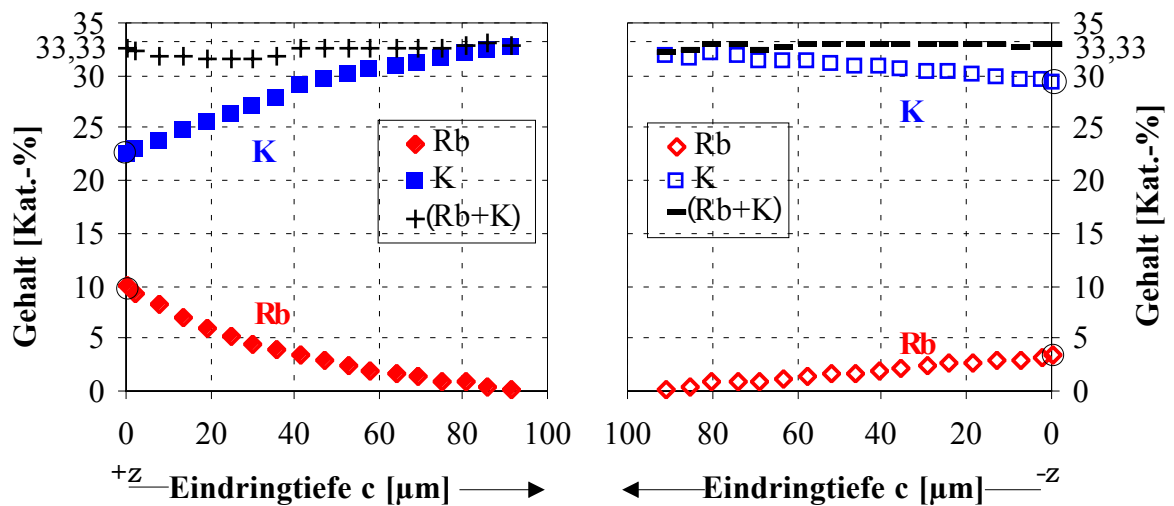
**Abb. 37:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (400 °C, 4 h), (c-Richtung),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$



**Abb. 38:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (400 °C, 16 h), (c-Richtung),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$



**Abb. 39:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $450\text{ °C}$ ,  $4\text{ h}$ ), ( $c$ -Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$



**Abb. 40:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $450\text{ °C}$ ,  $16\text{ h}$ ), ( $c$ -Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$

Deutlich wird, daß die Eindringtiefen bis auf das Experiment bei  $t=4\text{ h}$  und  $\vartheta=400\text{ °C}$  an beiden polaren Oberflächen gleich sind.

Der Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  für die  $+z$ -Oberfläche von Kristallen der Gruppe A mit der niedrigeren K-Beweglichkeit und Kristallen der Gruppe B mit der höheren K-Beweglichkeit ist für verschiedene Austauschzeiten und Austauschtemperaturen in Tab. 12 angegeben.

$+z$	Gruppe A		Gruppe B	
	$400\text{ °C}$	$450\text{ °C}$	$400\text{ °C}$	$450\text{ °C}$
$\gamma_{\text{Rb}} (4\text{ h})$	0,30	0,35	0,23	0,31
$\gamma_{\text{Rb}} (16\text{ h})$	0,32	0,30	0,24	0,32

**Tab. 12:** Rb-Austauschgrade  $\gamma_{\text{Rb}}$  von Kristallen mit verschiedener K-Beweglichkeit in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ( $+z$ -Oberfläche)

Durch Vergleich der Austauschgrade der Kristallgruppen A und B bei 400 und 450 °C gelangt man zur Schlußfolgerung, daß nach der Gleichgewichtseinstellung auf der +z-Oberfläche, unabhängig von der K-Beweglichkeit, Werte von  $\gamma_{\text{Rb}}=0,29 \pm 0,06$  (oder etwa 10 Kat.-%) gefunden werden.

Austauschexperimente (350 °C, 8 min) an Kristallen der Gruppe B mit einer Schmelze, in der der  $\text{RbNO}_3$ -Gehalt auf 100 Mol-% erhöht wurde, belegen mit  $\gamma_{\text{Rb}}(+z)=0,23$  und  $\gamma_{\text{Rb}}(-z)=0,06$ , daß bei tieferen Temperaturen und kürzeren Zeiten der Austauschgrad der +z-Oberfläche durch hohe Rb-Konzentrationen verdoppelt werden kann. Die Oberflächenqualität der Einkristalle weist jedoch eine nachteilig hohe Rauigkeit auf, weshalb keine weiteren systematischen Untersuchungen mit Nitratschmelzen, die mehr als 75  $\text{RbNO}_3$  enthielten, durchgeführt wurden.

### 5. 2. 1. 2 Rb/K-Diffusionskoeffizienten und ihre Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP

Zunächst wurden die unter 5. 2. 1 beschriebenen Rb/K-Austauschprozesse mit Kristallen der Gruppe B auf Fick'sches Verhalten, d. h. Diffusion mit konstantem Diffusionskoeffizienten, geprüft. Für verschiedene Zeiten  $t$  ist zu diesem Zweck zu untersuchen, inwieweit die Profile der Konzentration  $C_{\text{Rb}}$  in einer Darstellung von  $C_{\text{Rb}}=f(c/t^{1/2})$  für Austauschzeiten von 4 und 16 h übereinstimmen. In den Abbn. 41 - 46 sind die Ergebnisse dieser Tests wiedergegeben. Die angegebenen Fehlerbalken wurden unter Zugrundelegung des in Kap. 3. 3 angegebenen Fehlerwertes eingezeichnet.

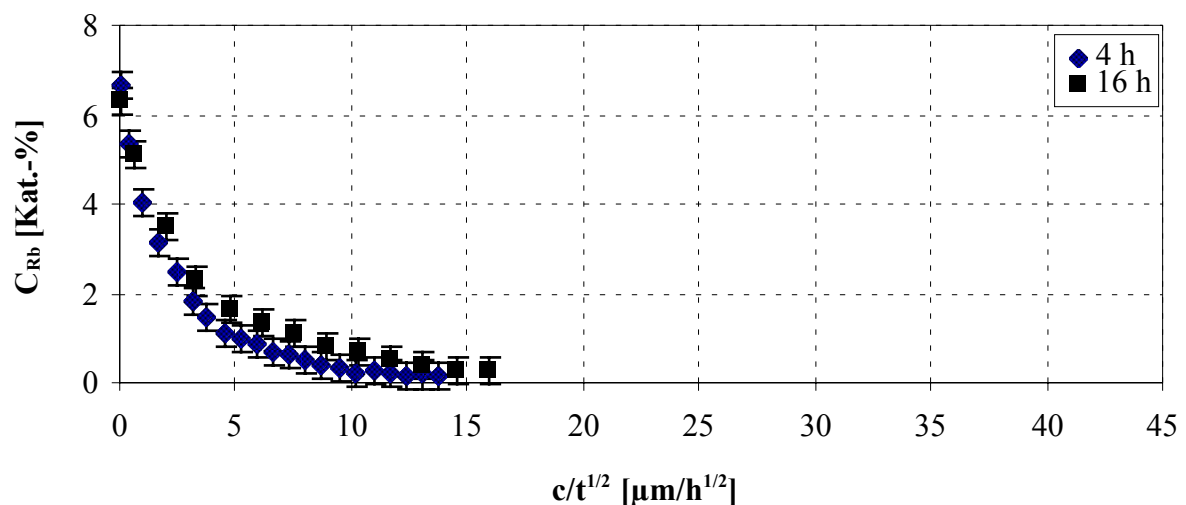


Abb. 41: Zeitnormierte Darstellung der Rb-Konzentrationsprofile bei 350 °C (+z)

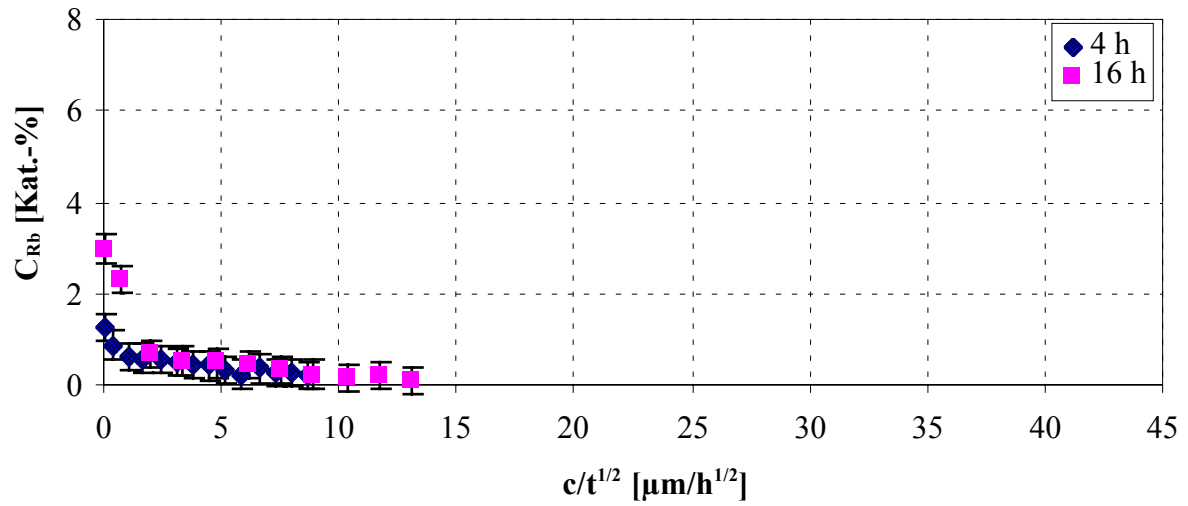


Abb. 42: Zeitnormierte Darstellung der Rb-Konzentrationsprofile bei 350 °C (-z)

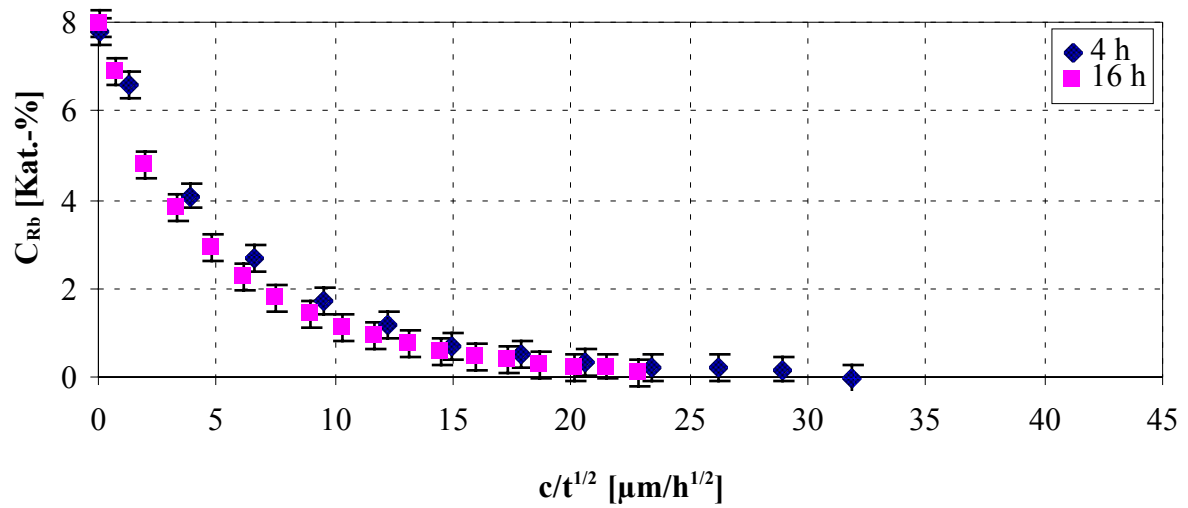


Abb. 43: Zeitnormierte Darstellung der Rb-Konzentrationsprofile bei 400 °C (+z)

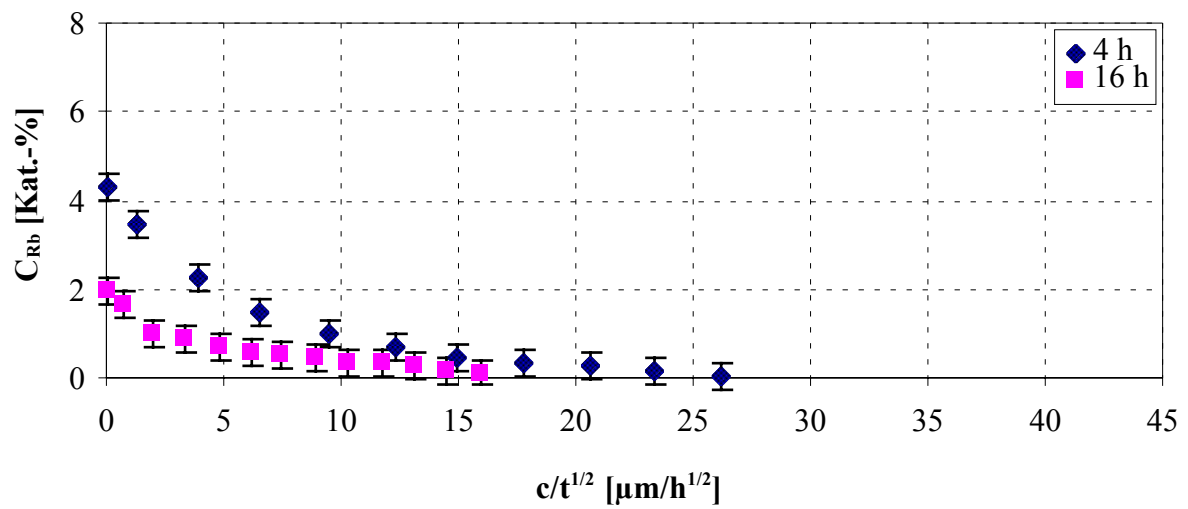
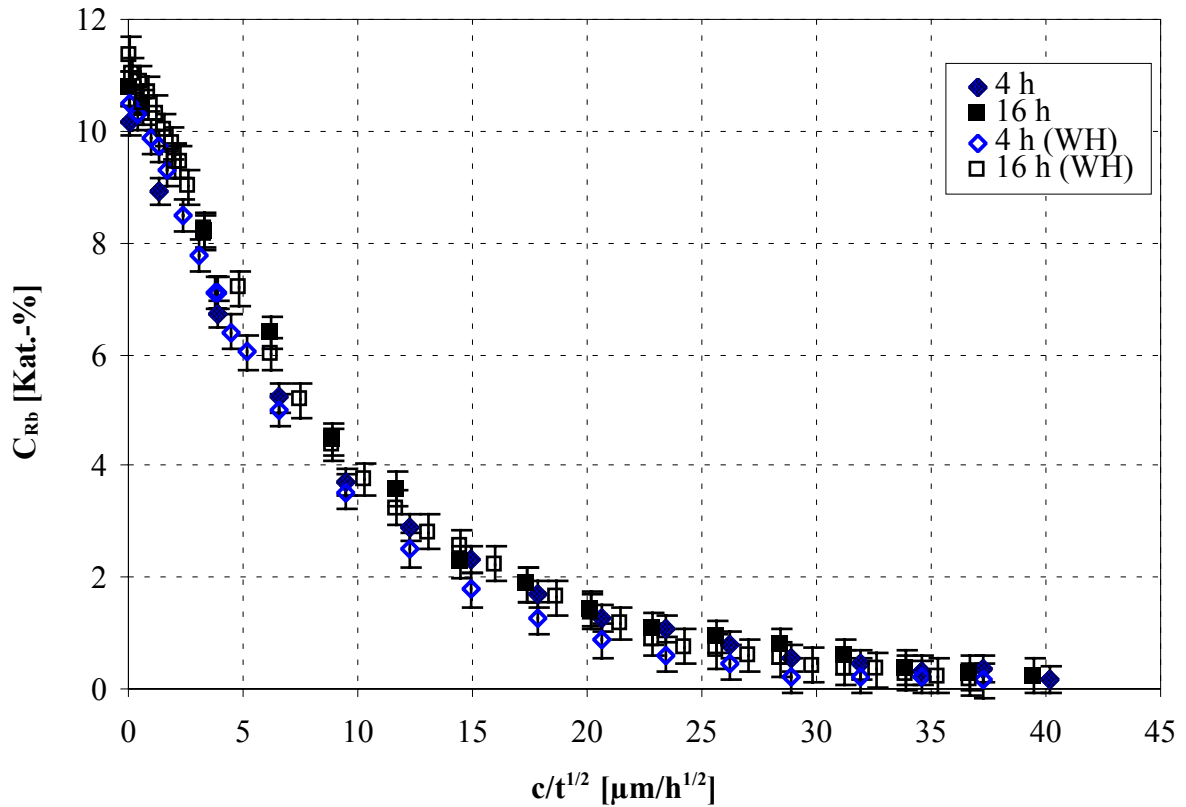
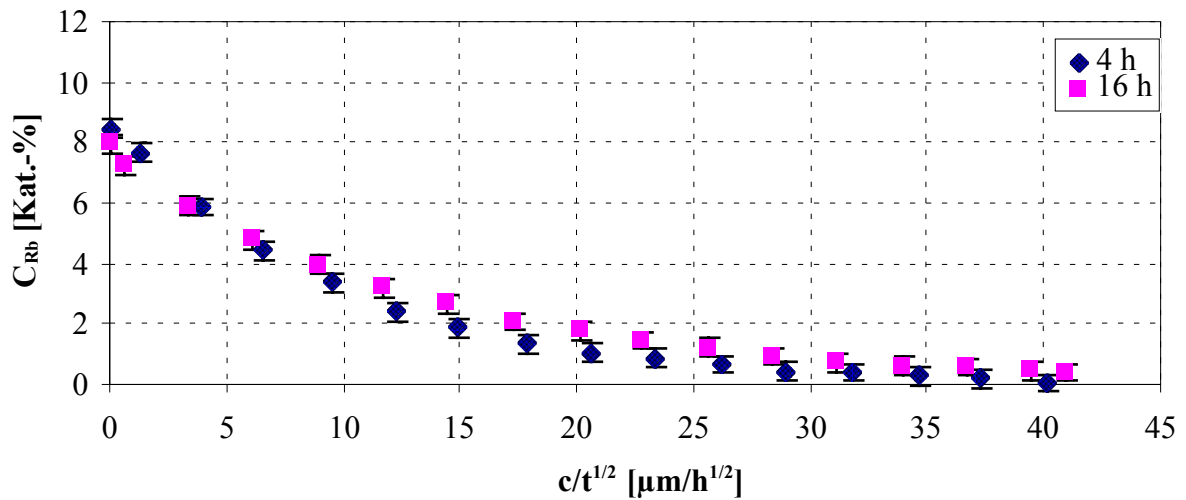


Abb. 44: Zeitnormierte Darstellung der Rb-Konzentrationsprofile bei 400 °C (-z)



**Abb. 45:** Zeitnormierte Darstellung der Rb-Konzentrationsprofile bei 450 °C (+z) (4 Kristalle)



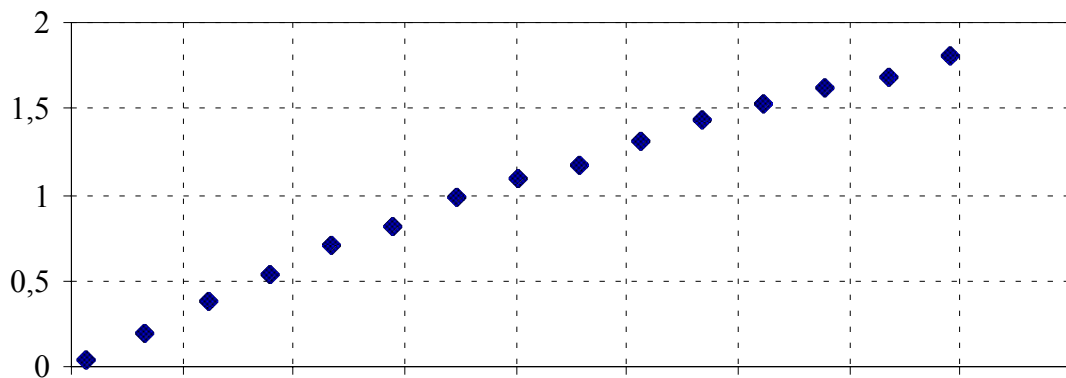
**Abb. 46:** Zeitnormierte Darstellung der Rb-Konzentrationsprofile bei 450 °C (-z)

Aus den Abbn. 41 - 46 läßt sich schließen, daß sich an der +z-Oberfläche im Rahmen der Meßunsicherheit für Austauschexperimente von 4 und 16 h Dauer zwischen 350 und 450 °C bei einem Test auf Abhängigkeit  $C=f(c/t^{1/2})$  keine signifikante Zeitabhängigkeit ergibt, sondern die Konstanz des Diffusions- bzw. Ionenaustauschprozesses mit konstantem Diffusionskoeffizienten vorliegt. Hingegen läuft in der -z-Oberfläche, bis auf die Diffusion bei 450 °C, ein durch verschiedene Prozesse beeinflusster komplexer Ionenaustauschvorgang ab, der nicht rein diffusiv ist. Zusammenfassend kann aus dem Vergleich der Austauschbedingungen, die nach 4 h zur Gleichgewichtseinstellung an

der Kristalloberfläche führen (+z-Oberfläche bei 350, 400 und 450 °C und -z-Oberfläche bei 450 °C), festgestellt werden, daß in diesen Fällen Fick'sches Verhalten bei der Rb/K-Diffusion im Kristallvolumen nachgewiesen wurde.

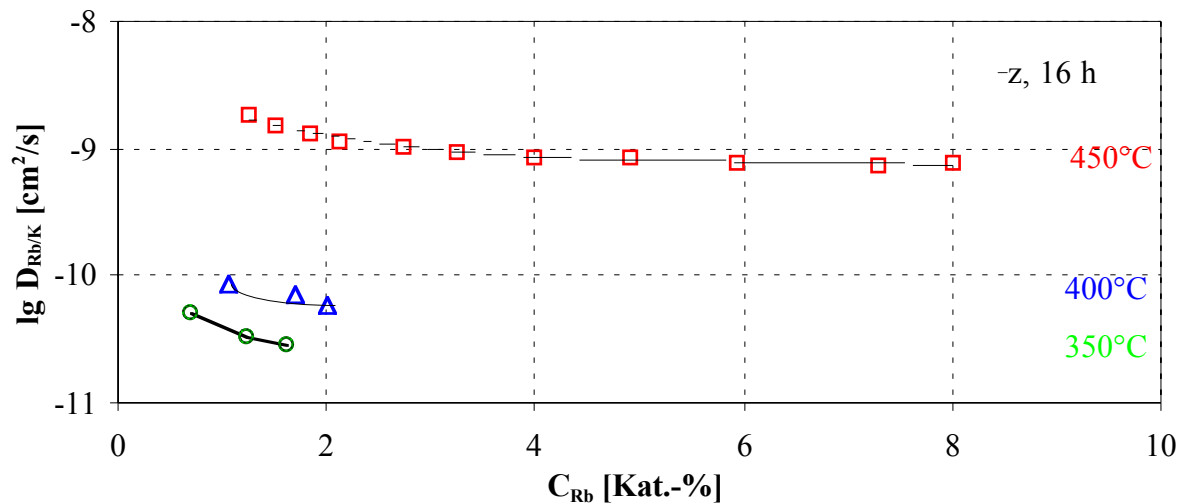
Die gemessenen Konzentrationsprofile wurden mittels Darstellung des Argumentes der Fehlerfunktion in Abhängigkeit von der Eindringtiefe daraufhin überprüft, ob die Diffusion als konzentrationsunabhängig betrachtet werden kann, da aufgrund des größeren Rb-Ionenvolumens im Vergleich zum K-Ionenvolumen ein erhöhter Platzbedarf und damit eine Behinderung der Gegendiffusion mit wachsendem Rb-Gehalt im KTP nicht auszuschließen ist.

Diese Darstellung läßt aufgrund der deutlich konkaven Krümmung eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erwarten. Ein Beispiel für eine solche Abhängigkeit ist in Abb. 47 dargestellt.



-----

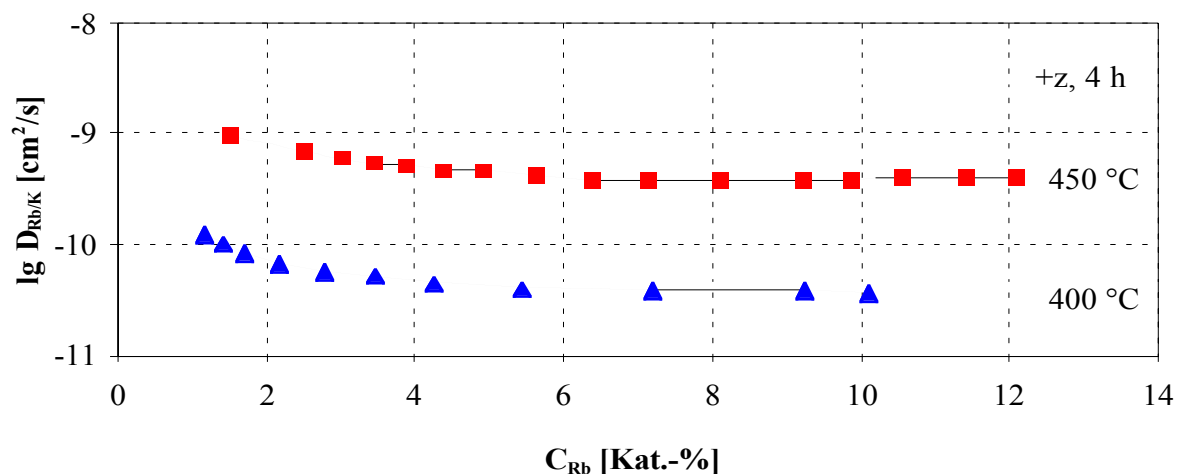
-----



**Abb. 51:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der  $-z$ -Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (16 h); berechnet nach Boltzmann und Matano, (Gruppe B), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 KNO<sub>3</sub>

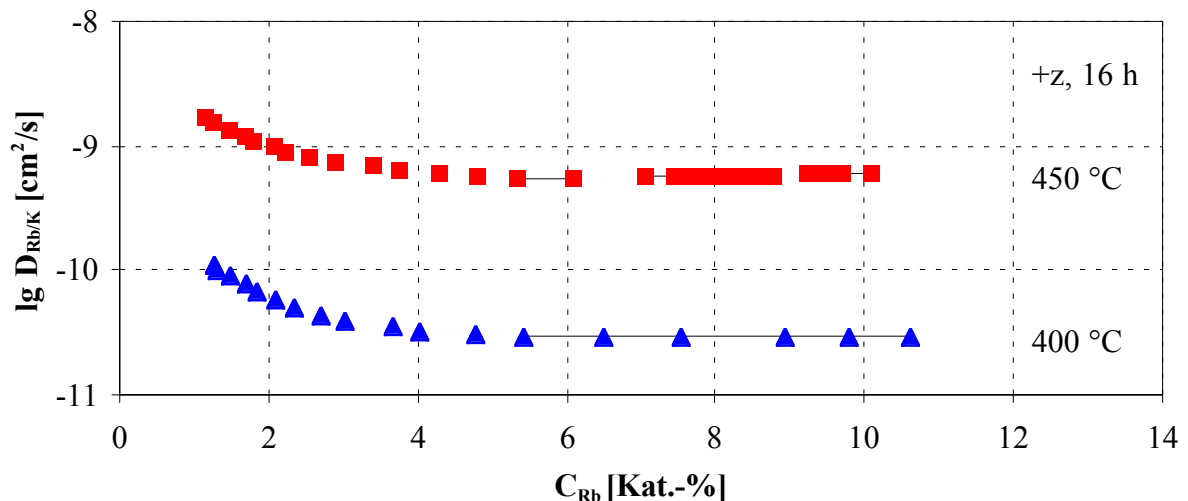
Aus den Abbn. 48 - 51 wird deutlich, daß der Rb/K-Diffusionskoeffizient mit wachsendem Gehalt  $C_{Rb}$  in der  $+z$ - und der  $-z$ -Oberfläche stets kleiner wird, wobei die Rb/K-Diffusionskoeffizienten bei Rb-Gehalten von mehr als 4 Kat.-% auf ein Drittel des Wertes für etwa 1 Kat.-% fallen können. Durch Kontrollrechnungen anhand von Tracerdiffusionsergebnissen chemisch homogener Proben (Konzentrationsabhängigkeiten können definitiv nicht vorhanden sein) [54] konnte ein Einfluß des gewählten Auswerteverfahrens auf den Kurvenverlauf ausgeschlossen werden.

Die Untersuchung auf Fick'sches Verhalten der Diffusion wurde ebenfalls für die Austauschversuche mit Kristallen niedriger Ionenleitfähigkeit (Gruppe A) durchgeführt. Hierbei bestätigte sich auch für diese Kristalle Fick'sche Diffusion in der  $+z$ -Oberfläche im Bereich 400 bis 450 °C für  $4 \text{ h} \leq t \leq 16 \text{ h}$ . Ebenso wurde wiederum mit der Methode von Boltzmann und Matano die Konzentrationsabhängigkeit der Rb/K-Diffusionskoeffizienten untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbn. 52 und 53 dargestellt.



**Abb. 52:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der  $+z$ -Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (4 h); berechnet nach Boltzmann und Matano, (Gruppe A), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 KNO<sub>3</sub>





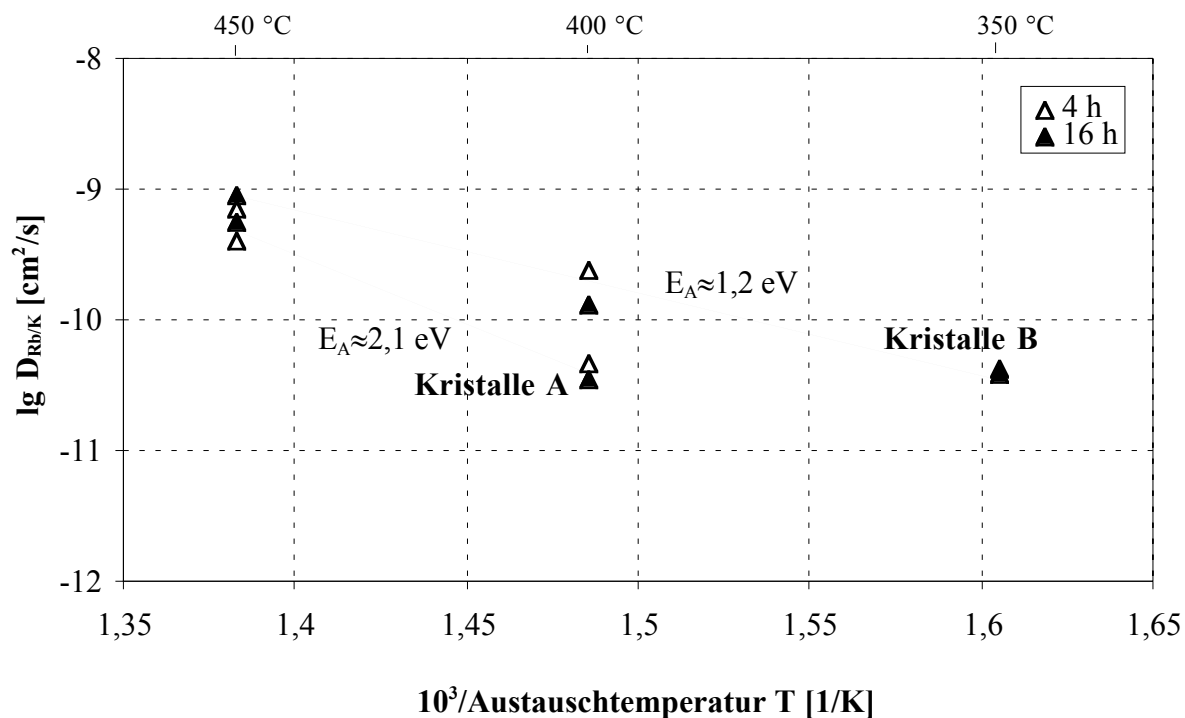
**Abb. 53:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der +z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (**16 h**); berechnet nach Boltzmann und Matano, (Gruppe A), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 KNO<sub>3</sub>

Aus dem Vergleich der Abbn. 48 und 49 mit den Abbn. 52 und 53 wird deutlich, daß bei einer höheren K-Beweglichkeit der Kristalle auch der Rb/K-Diffusionskoeffizient größer ist. Dies bestätigt den linearen Zusammenhang zwischen der Ionenleitfähigkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit (Nernst-Einstein-Beziehung). Mit der höheren Diffusionsgeschwindigkeit ergibt sich folglich eine größere Eindringtiefe der Fremdkomponente Rubidium in den Kristall. Die Resultate zeigen, daß der Diffusionsprozeß sehr stark von der Ionenleitfähigkeit des KTP-Ausgangsmaterials abhängig ist. Eine größere Anzahl von Vakanzen verstärkt demzufolge vor allem die K/K-Bewegung im Kristall, wodurch zudem die Rb/K-Austauschgeschwindigkeit erhöht wird. Der geringere Unterschied bei den Rb/K-Diffusionskoeffizienten sollte dadurch verursacht sein, daß die Rb-Ionen etwas größer sind als die K-Ionen und so nur eingeschränkt der erhöhten K-Bewegung folgen können. Der an der Oberfläche erzielte Austauschgrad  $\gamma_{Rb}$  dagegen ist unabhängig von der Größe der Ionenleitfähigkeit des KTP.

Der Unterschied in der Ionenleitfähigkeit („K/K-Austausch“) zwischen den Kristallen mit hoher K-Beweglichkeit (Gruppe B) und denen mit niedriger K-Beweglichkeit (Gruppe A) betrug bei 400 °C etwa 1,0 logarithmische Einheiten. Der Unterschied in den Rb/K-Diffusionskoeffizienten ist deutlich geringer und beträgt  $0,7 \pm 0,1$  logarithmische Einheiten.

### 5. 2. 1. 3 Temperaturabhängigkeit der Rb/K-Diffusionskoeffizienten

Der Rb/K-Diffusionskoeffizient wächst erwartungsgemäß mit der Austauschtemperatur an (s. Abbn. 48 - 51; 350 → 450 °C). Für Rb-Gehalte zwischen 4 und 10 Kat.-% ist der Rb/K-Diffusionskoeffizient praktisch konzentrationsunabhängig. Für die Analyse der Temperaturabhängigkeit wurden deshalb die Diffusionskoeffizienten dieses Bereiches des Rb-Gehaltes herangezogen. Abb. 54 zeigt die Arrhenius-Darstellung ( $\lg D=f(1/T)$ ) der mittleren Rb/K-Diffusionskoeffizienten für die +z-Oberfläche im Temperaturbereich 350 - 450 °C.



**Abb. 54:** Arrhenius-Darstellung der Rb/K-Diffusionskoeffizienten (+z-Oberfläche); 4 Kat.-% < C<sub>Rb</sub> < 10 Kat.-%

In der +z-Oberfläche wurde für  $t \geq 4$  h Fick'sches Verhalten an Kristallen der Gruppe B im Temperaturbereich 350 - 450 °C und an Kristallen der Gruppe A jedoch nur im Bereich 400 - 450 °C nachgewiesen, so daß die ermittelte Aktivierungsgerade letzterer Kristalle nur Näherungscharakter trägt und zu Vergleichszwecken herangezogen wird. Die Aktivierungsenergien für die Rb/K-Austauschgeschwindigkeit (Rb/K-Diffusionskoeffizient) liegen unabhängig von der K-Beweglichkeit der KTP-Einkristalle (Gruppen A und B) deutlich über denen der K/K-Austauschgeschwindigkeit (K/K-Ionenleitfähigkeit). Für die Kristalle der Gruppe B wird ein um den Faktor von etwa 2,6 und für die Kristalle der Gruppe A von etwa 3,3 höherer Energieaufwand gefunden, wenn der Rb/K-Austausch mit dem K/K-Austausch im KTP verglichen wird. Der höhere Energieaufwand ist vorzugsweise auf den merklichen Einfluß der Differenz in den Ionengrößen zurückzuführen.

Die Aktivierungsenergien betragen für die +z-Oberfläche etwa  $E_A \approx 1,2$  eV (Gruppe B) und  $E_A \approx 2,1$  eV (Gruppe A). Die mittleren Diffusionskoeffizienten für die c-Richtung sowie die resultierenden Aktivierungsenergien für den Temperaturbereich 350 - 450 °C (4 - 16 h), sind in Tab. 13 dargestellt.

	Gruppe A		Gruppe B		
Temperatur [°C]	400	450	350	400	450
Konzentrationsbereich [Kat.-%]	4 < C <sub>Rb</sub> < 10		4 < C <sub>Rb</sub> < 10		
D <sub>Rb/K</sub> (c) [cm²/s]	3,5 · 10 <sup>-11</sup>	4,8 · 10 <sup>-10</sup>	4,2 · 10 <sup>-11</sup>	1,9 · 10 <sup>-10</sup>	8,2 · 10 <sup>-10</sup>
E <sub>A, Rb/K</sub> (c) [eV]	2,1		1,2	D = D <sub>0</sub> · exp(-E <sub>A</sub> /kT)	
D <sub>0</sub> [cm²/s]	1,5 · 10 <sup>5</sup>		8,1 · 10 <sup>-2</sup>		

**Tab. 13:** Rb/K-Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien der Diffusion in KTP-Einkristallen der Gruppen A und B für die c-Richtung

### 5.3 Einfluß von mehrfach geladenen Kationen in der Nitratschmelze auf den Rb/K-Ionenaustausch

Ist ein zweifach geladenes Kation aufgrund seiner geeigneten Ionengröße in der Lage, mittels eines Ionenaustausches in einen KTP-Einkristall einzudiffundieren, so wird es effektiv zwei K-Ionen substituieren und zwangsläufig im Kationenteilgitter eine Vakanz erzeugen.

Diese Vakanz erhöhen in den Bereichen nahe der Oberfläche die ionische Beweglichkeit im Kationenteilgitter, was zu einer Vergrößerung der Austauschrate der Kationen führen sollte. Die Anzahl der Vakanz wird durch die Anzahl der mehrwertigen Kationen sowie deren Wertigkeit bestimmt. Häufig wird mit steigender Vakanzkonzentration eine starke Zunahme der Ionendiffusion beobachtet, die sich asymptotisch einem „Sättigungswert“ nähert. Die größte relative Zunahme der Ionenbeweglichkeit ist daher beim Anwachsen der Vakanzzahl in Kristallen mit sehr geringen Vakanzkonzentrationen zu erwarten.

Die Substitution von K-Ionen des KTP durch zweiwertige Ionen verlangt, aufgrund der Gültigkeit des Elektroneutralitätsprinzips, die Erzeugung von K-Vakanz ( $V_K$ ) im Kationenteilgitter entsprechend:



( $M^{2+}$ : Erdalkaliumion, IA: Ionenaustausch)

Für dreiwertige Ionen gilt analog:



Das Austauschverhalten der KTP-Einkristalle unter Zusatz von  $Ba^{2+}$  zur Schmelze wurde von Yamada et al. [55] untersucht, die feststellten, daß  $Ba^{2+}$  an der Oberfläche zwar einen geringeren Austauschgrad als  $Rb^+$  besitzt, aber genauso weit in den Kristall eindringt, wie  $Rb^+$ . Die gefundenen Oberflächenkonzentrationen im KTP nach einem Ionenaustausch mit einer Schmelze  $80 RbNO_3 \cdot 20 Ba(NO_3)_2$  (350 °C, 5 min) betragen 6,1 Mol-%  $Rb^+$ , 5,4 Mol-%  $K^+$  sowie 1,0 Mol-%  $Ba^{2+}$ , wodurch sich ein Rb -Austauschgrad von  $\gamma_{Rb}=0,49$  ergibt.

Um diese Untersuchungen zu erweitern, soll der Einfluß von  $Ba^{2+}$  und anderen mehrfach geladenen Ionen ( $Pb^{2+}$ ,  $La^{3+}$  und  $Bi^{3+}$ ) auf das Austauschverhalten in dieser Arbeit vergleichend untersucht werden. In Tab. 14 sind die Ionenradien der 8- bzw. 9-fach koordinierten Ionen angegeben, da  $K^+$  im KTP in einer 8-fach (K1) bzw. 9-fach (K2) Koordination vorkommt (s. Kap. 2. 2).

	$K^+$	$Rb^+$	$Ba^{2+}$	$Pb^{2+}$	$La^{3+}$	$Bi^{3+}$
Ionenradien [Å]	1,51 (KZ:8)	1,6 (KZ:8)	1,42 (KZ:8)	1,29 (KZ: 8)	1,18 (KZ: 8)	1,11 (KZ: 9)
Molrefraktion [cm <sup>3</sup> ]	2,07 [50]	3,57 [52]	4,02 [56]	9,13 [50]	2,64 [58]	3,69 [57]
Polarisierbarkeiten [10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ]	0,82	1,41	1,59	3,62	1,05	1,46

**Tab. 14:** Ionenradien [20], Polarisierbarkeiten [58] und Molrefraktionen der Ionen  $Rb^+$ ,  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $La^{3+}$  und  $Bi^{3+}$

Die Polarisierbarkeiten wurden aus den Molrefraktionen  $R_m$  gemäß

$$\alpha_i = \frac{3 R_m}{4 \pi \cdot N_A} \quad (17)$$

( $N_A$ -Avogadro-Zahl) berechnet.

$\text{La}^{3+}$  sowie  $\text{Bi}^{3+}$  haben höhere Ladungen, womit sich die Zahl der in den Kristall einbringbaren Vakanz erhöhen lassen sollte. Die höhere Wertigkeit läßt die Ionen  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  für die Förderung des Rb/K-Austausches geeignet erscheinen, obwohl ihr Ionenradius geringer ist, als der des  $\text{Ba}^{2+}$  (Bierlein erwähnt in [7] und [10], daß mit zunehmender Annäherung der Ionenradien der zweiwertigen Ionen an den des  $\text{K}^+$  der  $\text{M}^{2+}/\text{K}^+$ -Austausch um so intensiver erfolgt - ein Indiz dafür sind die größten Austauschtiefen und höchsten Brechzahländerungen mit  $\text{Ba}^{2+}$  im Vergleich zum Einsatz anderer zweifach geladener Kationen).

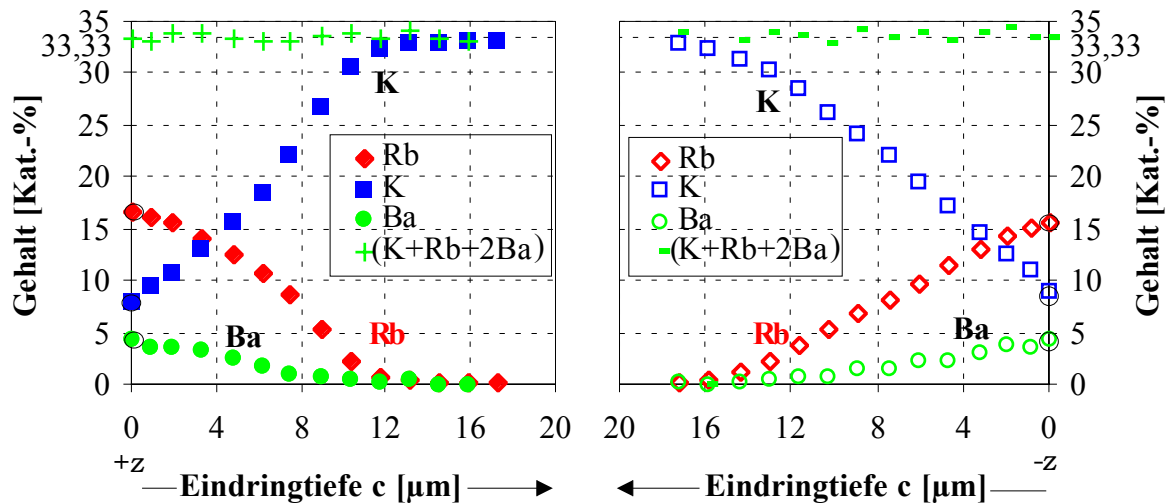
Ein stärkerer Rb/K-Austausch bzw.  $\text{M}^{2+}$ - oder  $\text{M}^{3+}/\text{K}^+$ -Austausch sollte sich in einer stärkeren Änderung des Brechungsindex bemerkbar machen. Eine starke Änderung des KTP-Brechungsindex ist vom Eindiffundieren des  $\text{Pb}^{2+}$ , aufgrund seiner höheren Polarisierbarkeit, die deutlich größer ist als die des  $\text{Ba}^{2+}$ , ebenfalls zu erwarten.

### **5. 3. 1 Ergebnisse zum Rb/K-Austausch mit zweiwertigen Kationen in der Nitratschmelze**

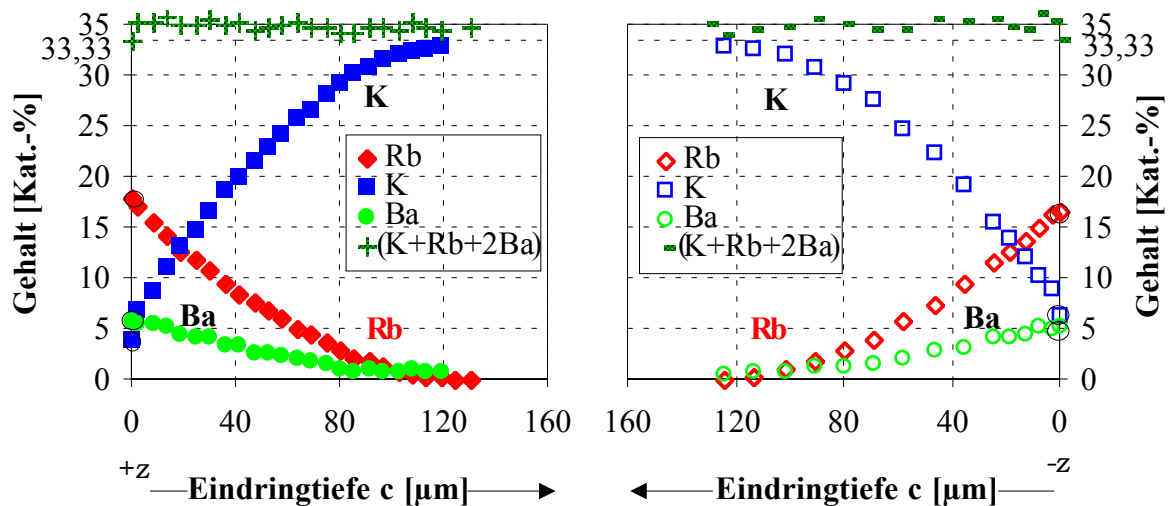
#### **5. 3. 1. 1 Untersuchungen mit $\text{Ba}^{2+}$ -haltigen Nitratschmelzen**

Zum Vergleich mit der Literatur [7] - [9] werden für den Ionenaustausch zunächst  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -haltige  $\text{RbNO}_3$ -Schmelzen eingesetzt, wobei in der vorliegenden Arbeit mit einer Schmelzenzusammensetzung von  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$  gearbeitet wurde, um die Ergebnisse der Austauschexperimente mit den Resultaten aus den Experimenten mit der Schmelzenzusammensetzung  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$  vergleichen zu können und den Einfluß des  $\text{Ba}^{2+}$  auf den Ionenaustausch herauszufinden. Die Experimente mit Kristallen der Gruppe B mit der Zusammensetzung  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$  wurden bei  $350^\circ\text{C}$ , der niedrigsten Temperatur bei den Austauschexperimenten mit  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ -Schmelzen, durchgeführt. Die KTP-Einkristalle wurden für 8 min bzw. 4 h in Kontakt mit der Nitratschmelze gebracht.

Die Konzentrationsprofile sind in Abb. 55 und 56 dargestellt.



**Abb. 55:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350\text{ °C}$ ,  $8\text{ min}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$



**Abb. 56:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350\text{ °C}$ ,  $4\text{ h}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$

### 5. 3. 1. 1. 1 Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche

Der Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  wird bei Ersatz von 25 Mol-%  $\text{KNO}_3$  durch 25 Mol-%  $\text{Ba(NO}_3)_2$  in der Schmelze deutlich erhöht (vgl. Abb. 26 und 27). Mehr als 3/4 der K-Ionen sind durch  $\text{Rb}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  im Kristall ersetzt worden ( $\gamma_{\text{Rb}} \approx 0,52$ ,  $2\gamma_{\text{Ba}} \approx 0,30$ ). Der Rb-Austauschgrad an der +z- bzw. -z-Oberfläche steigt von etwa 0,15 bzw. 0,06 auf 0,52 bzw. 0,50 an und übersteigt damit deutlich die größten Austauschgrade bei 400 und 450 °C mit der  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$ -Schmelze (vgl. Tab. 12). Das Konzentrationsverhältnis  $C_{\text{Rb}} : C_{\text{Ba}}$ , das im ausgetauschten Kristall bestimmt wurde, korrespondiert mit der Zusammensetzung der Nitratschmelze ( $\approx 3 : 1$ ). Demzufolge wird keines der beiden Ionen durch den Kristall bevorzugt.

Die Austauschgrade für die +z- bzw. -z-Oberfläche, die aus den Abbn. 55 und 56 ablesbar sind, sind in Tab. 15 angegeben.

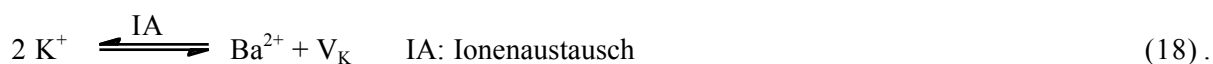
	+z		-z	
	$\gamma_{\text{Rb}}$	$\gamma_{\text{Ba}}$	$\gamma_{\text{Rb}}$	$\gamma_{\text{Ba}}$
<b>350 °C, 8 min</b>	0,52	0,13	0,48	0,13
<b>350 °C, 4 h</b>	0,53	0,17	0,51	0,16

**Tab. 15:** Austauschgrade  $\gamma_{\text{Rb}}$  und  $\gamma_{\text{Ba}}$  nach Experimenten in einer Schmelze aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$  ( $t = 8 \text{ min}$  bzw.  $4 \text{ h}$ )

Da der Fehler bei der Messung der Konzentrationsprofile mit der Mikrosonde im Bereich von 6 rel.-% liegt (s. Kap. 3. 3), ist es gerechtfertigt, die in Tab. 15 angegebenen Austauschgrade der beiden polaren Oberflächen als gleich anzusehen. Deutlich wird somit, daß unter Hinzufügen von  $\text{Ba}^{2+}$  zur Schmelze beide polare Oberflächen das gleiche Austauschverhalten zeigen. Dies ist, wie in Kap. 5. 2. 1. 1 herausgearbeitet wurde, bei Experimenten ohne  $\text{Ba}^{2+}$  in der Schmelze nicht so, bei denen sich der Austauschgrad an beiden polaren Oberflächen etwa um den Faktor 2 unterscheidet. Der Gehalt an  $\text{Ba}^{2+}$  beträgt an der Oberfläche, unabhängig von der Austauschzeit etwa 5 Kat.-% ( $\gamma_{\text{Ba}} \approx 0,15$ ).

Da der Rb-Austauschgrad bei 8 min und 4 h gleich ist, sind der KTP-Einkristall und die Nitratschmelze schon bei kurzen Austauschzeiten im thermischen Gleichgewicht. Dies macht deutlich, daß unter diesen Bedingungen schon Kurzzeitexperimente ausreichend sind, um das Austauschverhalten des KTP-Einkristalls zu beschreiben.

$\text{Ba}^{2+}$  dringt ebensoweit in den KTP-Einkristall ein, wie  $\text{Rb}^+$ . Daher ist aus elektrostatischen Gründen davon auszugehen, daß die Vakanzen, die  $\text{Ba}^{2+}$  in den Kristall einbringt, ebenfalls in der gleichen Tiefe wie  $\text{Ba}^{2+}$  anzutreffen sind, denn für den Ba/K-Austausch gilt:



Dies ist auch der Grund, weshalb in den Abbn. 55 und 56 jeweils die Gehalte von  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  und  $2 \cdot \text{Ba}^{2+}$  addiert wurden. Es ergibt sich im KTP nach dem Ionenaustausch ein Gehalt von

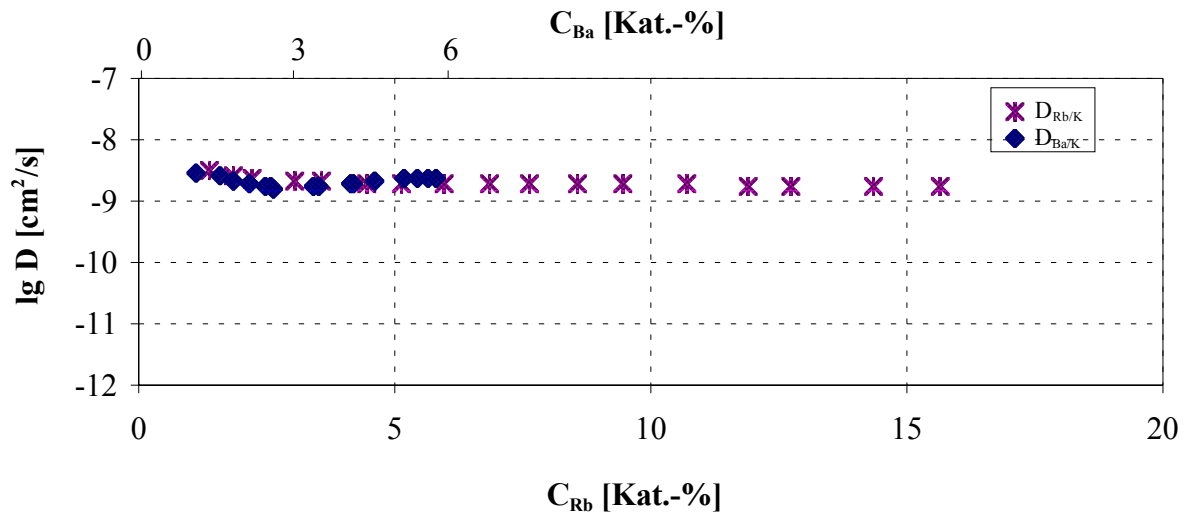
$$\gamma_{\text{Rb}} + \gamma_{\text{K}} + 2\gamma_{\text{Ba}} = 34,1 \pm 1,0 \text{ Kat.-%} \quad (19)$$

an den am Austauschprozeß beteiligten Kationen (theoretisch: 33,3 Kat.-%).

### 5. 3. 1. 1. 2 Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen

Unter Zusatz von  $\text{Ba}^{2+}$  in der Schmelze liegt kein Fick'sches Verhalten vor, was anhand der unterschiedlichen Halbwertstiefen nach 8 min und 4 h bei 350 °C (s. Abb. 55 und 56) deutlich wird. Aus diesem Grunde sind im folgenden effektive Diffusionskoeffizienten angegeben, die jedoch ebenso wie bisher nach der Methode von Boltzmann und Matano ermittelt wurden.

Abb. 57 zeigt exemplarisch die berechneten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{Rb/K}}$  sowie  $D_{\text{Ba/K}}$  in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP-Einkristall in der +z-Oberfläche für eine Austauschzeit von 4 h.

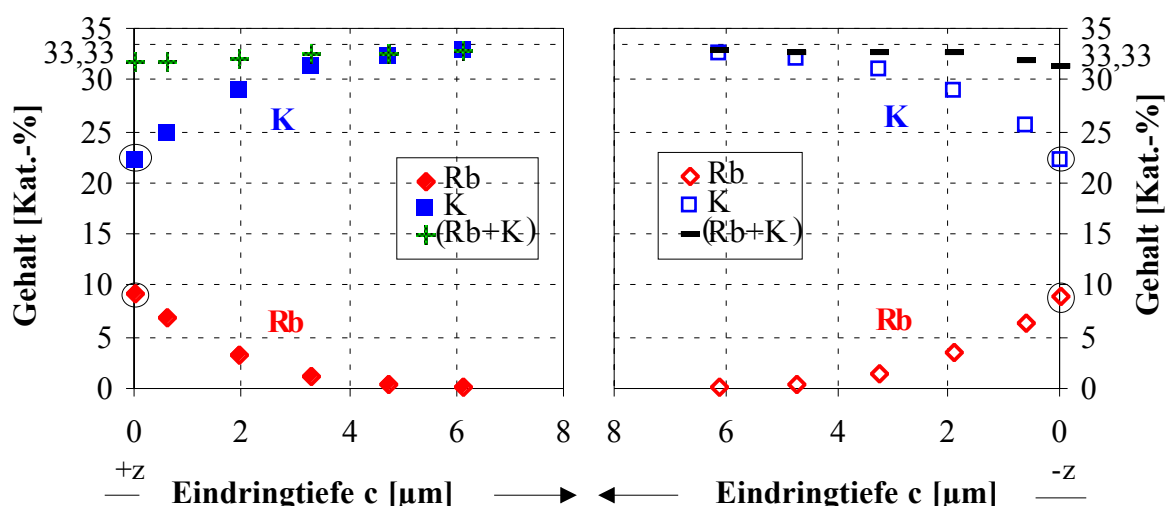


**Abb. 57:** Rb/K- und Ba/K-Diffusionskoeffizienten der +z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B), (350 °C, 4 h), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Rb/K-Diffusionskoeffizienten in c-Richtung sind an beiden z-Oberflächen (+z, -z) gleich. Bei den Kurzzeitexperimenten (8 min) sind die Rb/K-Diffusionskoeffizienten, die sich mit 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Schmelzen in c-Richtung ergeben, ungefähr gleich denen, die sich mit 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 KNO<sub>3</sub>-Schmelzen einstellen (vgl. die Halbwertstiefe in Abb. 26). Erst bei t=4 h macht sich das Einbringen der Vakanzen beschleunigend bemerkbar - der Rb/K-Diffusionskoeffizient steigt drastisch an. Der Ersatz von 25 KNO<sub>3</sub> durch 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> steigert den Rb/K-Diffusionskoeffizienten um den Faktor 30 auf  $2,0 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s. Ursache ist das verstärkte Eindringen der Vakanzen, zusammen mit dem Barium, in den Kristall.

Die Rb/K- bzw. Ba/K-Diffusionskoeffizienten sind für Austauschzeiten von 8 min bzw. 4 h praktisch identisch und zeigen keine Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP-Einkristall. Dieses Ergebnis wird trotz der unterschiedlichen Ladung und der unterschiedlichen Größe der Ionen erzielt. Da auch die Eindringtiefe beider Fremdkomponenten gleich ist, ist eine gekoppelte Bewegung beider Ionen gemeinsam durch den Kristall denkbar.

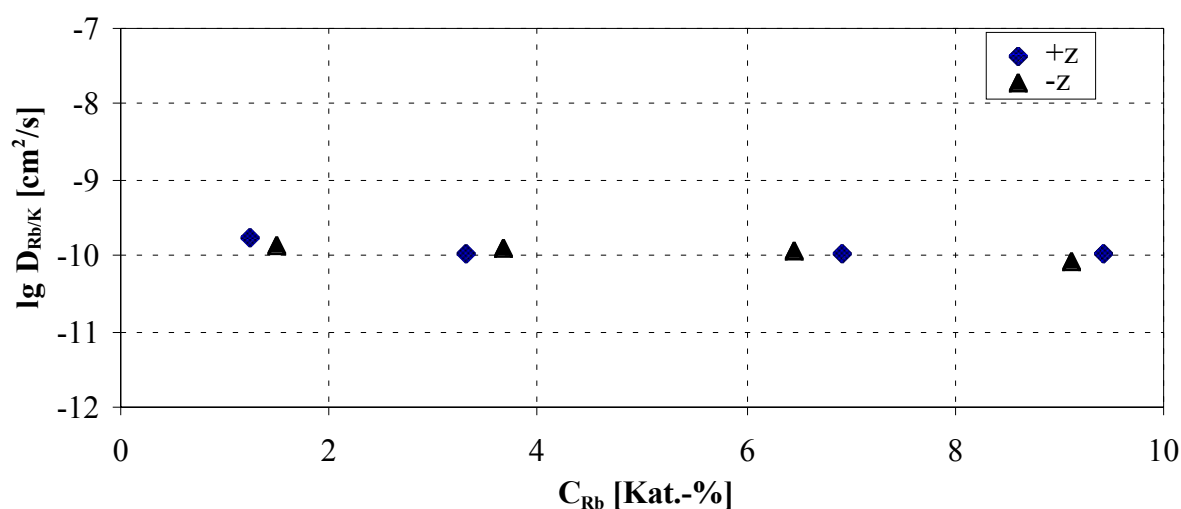
Die Experimente mit 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> anstelle von 25 KNO<sub>3</sub> in der Schmelze führten zu einem Ausgleich des Verhaltens der beiden polaren z-Oberflächen in Hinsicht auf den Rb/K-Austausch. Um festzustellen, ob dieses Ergebnis an eine gewisse Mindestkonzentration an Ba<sup>2+</sup> in der Schmelze gebunden ist, wurde der Anteil an Ba<sup>2+</sup> in der Schmelze auf 1/10 reduziert und mit einer Zusammensetzung von 75 RbNO<sub>3</sub> · 22,5 KNO<sub>3</sub> · 2,5 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 350 °C und einer Zeit von 8 min Ionenaustauschexperimente durchgeführt. Die Konzentrationsprofile sind in Abb. 58 dargestellt.



**Abb. 58:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (**350 °C, 8 min**) (c-Richtung),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 22,5 \text{ KNO}_3 \cdot 2,5 \text{ Ba(NO}_3)_2$

$\text{Ba}^{2+}$  konnte im Kristall nicht signifikant nachgewiesen werden. In der Nähe der Oberfläche sollte  $\text{Ba}^{2+}$  jedoch in Spuren enthalten sein, worauf der gleiche Rb-Austauschgrad ( $\gamma_{\text{Rb}}=0,27$ ) an beiden polaren Oberflächen hindeutet. Dieses Ergebnis zeigt, daß schon Mengen von  $2,5 \text{ Ba(NO}_3)_2$  in der Schmelze das Rb-Austauschgleichgewicht beider polarer Oberflächen angleichen und genau wie  $25 \text{ Ba(NO}_3)_2$  den gleichen Rb-Austauschgrad auf beiden polaren Oberflächen bewirken. Die Verminderung des Gehaltes an  $\text{Ba}^{2+}$  auf 1/10 der Vergleichsexperimente ermöglicht noch immer Rb-Austauschgrade, die noch nicht einmal um 50 % im Vergleich zu Experimenten mit  $25 \text{ Ba(NO}_3)_2$  verringert sind. Im Vergleich zu den Experimenten mit  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$  wird der Rb-Austauschgrad sogar um mehr als den Faktor 2 erhöht.

Bei Verwendung der Schmelze aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 22,5 \text{ KNO}_3 \cdot 2,5 \text{ Ba(NO}_3)_2$  ergeben sich die in Abb. 59 dargestellten Rb/K-Diffusionskoeffizienten. Bis zu einem Rb-Gehalt von 10 Kat.-% zeigt sich im Kristall keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit des Rb/K-Diffusionskoeffizienten.



**Abb. 59:** Rb/K-Diffusionskoeffizienten der +z- und -z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B), (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 22,5 \text{ KNO}_3 \cdot 2,5 \text{ Ba(NO}_3)_2$



Auch hier wird der gleiche Rb/K-Diffusionskoeffizient für die c-Richtung von beiden polaren Oberflächen aus in den Kristall hinein bestätigt. Aus der Verringerung des Gehaltes an  $\text{Ba}^{2+}$  resultiert eine Absenkung des Rb/K-Diffusionskoeffizienten auf etwa  $1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Er ist dennoch höher als der bei Verwendung der 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ -Schmelzen (4 h) beobachtete (s. Abb. 48). Offensichtlich wirken bereits Spuren von  $\text{Ba}^{2+}$  im KTP, welche unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht signifikant nachgewiesen werden können, durch Einbringen von K-Vakanzen außerordentlich förderlich auf die Austauschgeschwindigkeit.

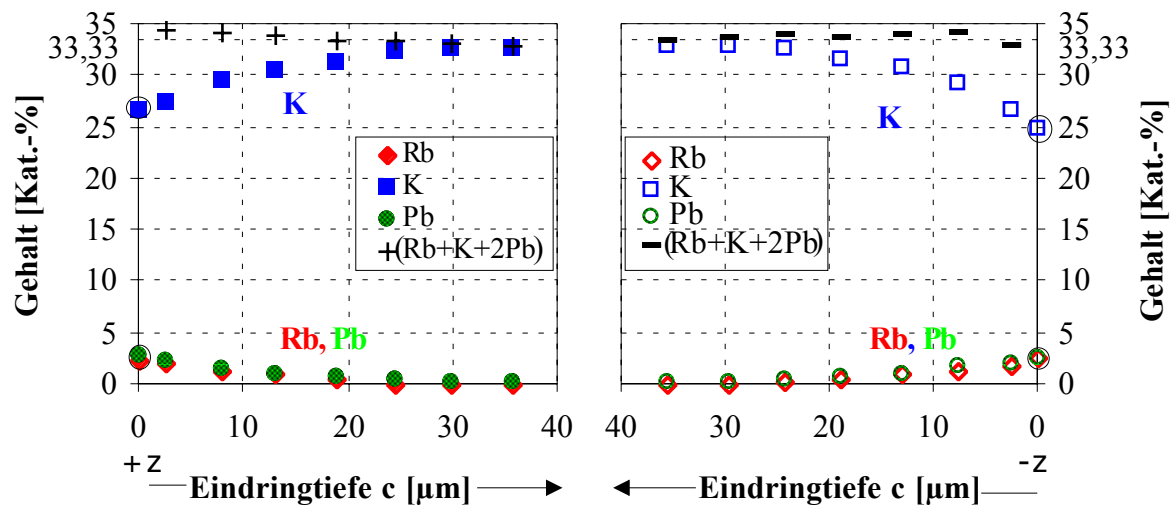
### 5. 3. 1. 2 Untersuchungen mit $\text{Pb}^{2+}$ - und $\text{Ba}^{2+}$ -haltigen Nitratschmelzen

#### 5. 3. 1. 2. 1 Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche

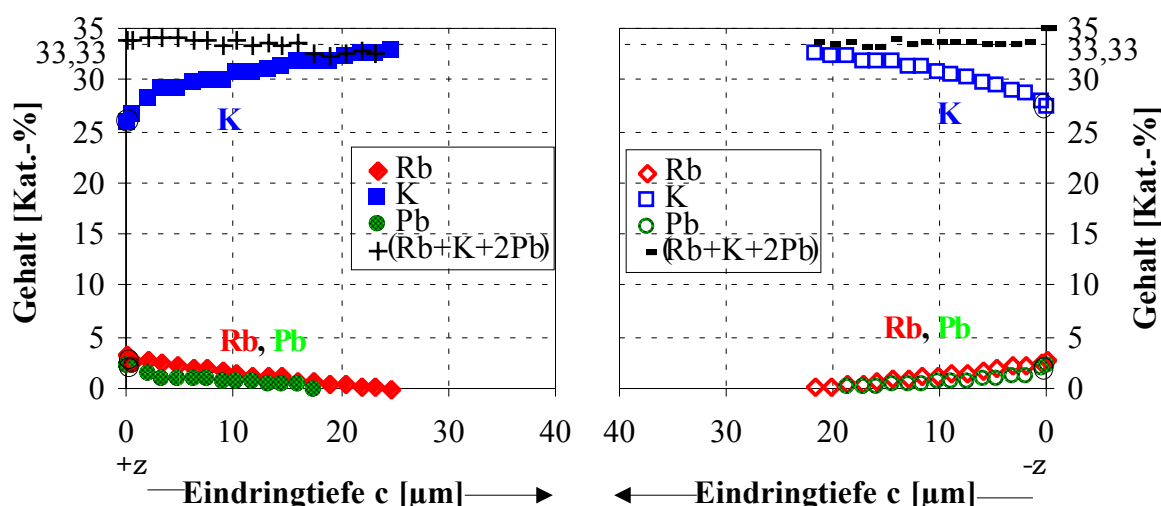
Als weitere zweifach geladene Kationen sollen nun Pb-Ionen in verschiedenen Mengen zur Nitratschmelze hinzugesetzt werden. Ihr Einfluß auf den Rb/K-Austausch im KTP ist bisher nicht beschrieben bzw. quantitativ erörtert worden.

Es wurden zunächst Nitratschmelzen aus 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ Pb(NO}_3)_2$  sowie 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 20 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 5 \text{ Pb(NO}_3)_2$  ausgewählt, um die mit  $\text{Ba}^{2+}$  erzielte förderliche Beeinflussung der Rb-Austauschgrade zu nutzen und ggf. durch  $\text{Pb}^{2+}$  zu verstärken.

Die Konzentrationsprofile sind in den Abbn. 60 und 61 für Austauschtemperaturen von 350 °C bei Austauschzeiten von 8 min dargestellt.



**Abb. 60:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (350 °C, 8 min), (c-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 20 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 5 \text{ Pb(NO}_3)_2$



**Abb. 61:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$

Für den Austausch unter Beteiligung von  $\text{Pb}^{2+}$  gilt analog, wie für  $\text{Ba}^{2+}$ :

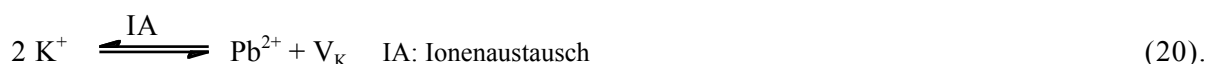


Abb. 60 und 61 ist zu entnehmen, daß  $\text{Pb}^{2+}$  in angenähert gleicher Menge wie  $\text{Rb}^+$  in die KTP-Einkristalle eindiffundiert, obwohl in der Nitratschmelze das Verhältnis von  $\text{Rb}^+$  zu  $\text{Pb}^{2+}$  15/1 bzw. 6/1 vorgegeben ist.

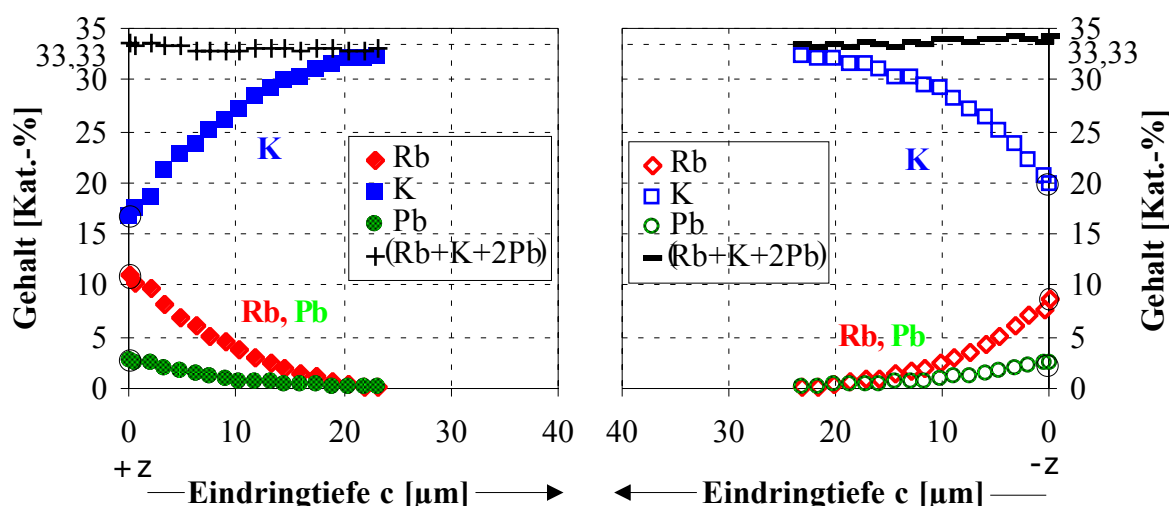
Auffällig ist, daß die Rb- und Pb-Austauschgrade für beide polare Oberflächen gleich sind. Der Rb-Austauschgrad ist aber um den Faktor 5 niedriger als bei den Schmelzen, die nur  $\text{Ba}^{2+}$  als zweifach geladenes Kation enthalten.

Obwohl der Gehalt an  $\text{Ba}^{2+}$  der verwendeten Schmelzen mindestens gleich dem von  $\text{Pb}^{2+}$  gewählt wurde, konnte kein  $\text{Ba}^{2+}$  in signifikanten Mengen im KTP nachgewiesen werden.

Das kleinere  $\text{Pb}^{2+}$  ( $r=1,29\text{ \AA}$ ) wird demzufolge gegenüber dem größeren  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r=1,42\text{ \AA}$ ) vom KTP-Einkristall bevorzugt.  $\text{Pb}^{2+}$  ist ein Ion, das weicher und viel stärker als die Erdalkalitionen deformierbar ist. Die hohe Deformierbarkeit spiegelt sich in einer gegenüber den Erdalkalitionen deutlich erhöhten Polarisierbarkeit wider (s. Tab. 14). Durch diese starke Deformierbarkeit gelingt es dem  $\text{Pb}^{2+}$ , bei Vorliegen beider Ionen in der Schmelze, demzufolge besser in den Kristall zu gelangen, als dem  $\text{Ba}^{2+}$ . Es ist dennoch anzunehmen, daß  $\text{Ba}^{2+}$  zumindest in Spuren im Kristall enthalten ist.

Die Frage, welches der zweifach geladenen Kationen den dokumentierten Einfluß auf den Ionenaustausch in der Kristalloberfläche bewirkt, sollte zu klären sein, wenn man  $\text{Ba}^{2+}$  in der Nitratschmelze durch  $\text{K}^+$  ersetzt.

Daher wurden weitere Experimente mit einer Nitratschmelze aus  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$  durchgeführt. Die Konzentrationsprofile der beiden polaren Oberflächen sind in Abb. 62 dargestellt.



**Abb. 62:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ ), (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$

Die Rb- und Pb-Austauschgrade sind wiederum an beiden polaren Oberflächen gleich. Der Pb-Austauschgrad, erreicht die gleiche Größenordnung, wie bei den Schmelzen mit  $\text{Ba(NO}_3)_2$  und  $\text{Pb(NO}_3)_2$ . In Tab. 16 sind die Ergebnisse der Experimente mit verschiedenen Mengen an  $\text{Pb(NO}_3)_2$  in der Schmelze zusammengestellt. Stets gilt  $\gamma_{\text{Rb}}(+z) \geq \gamma_{\text{Rb}}(-z)$ .

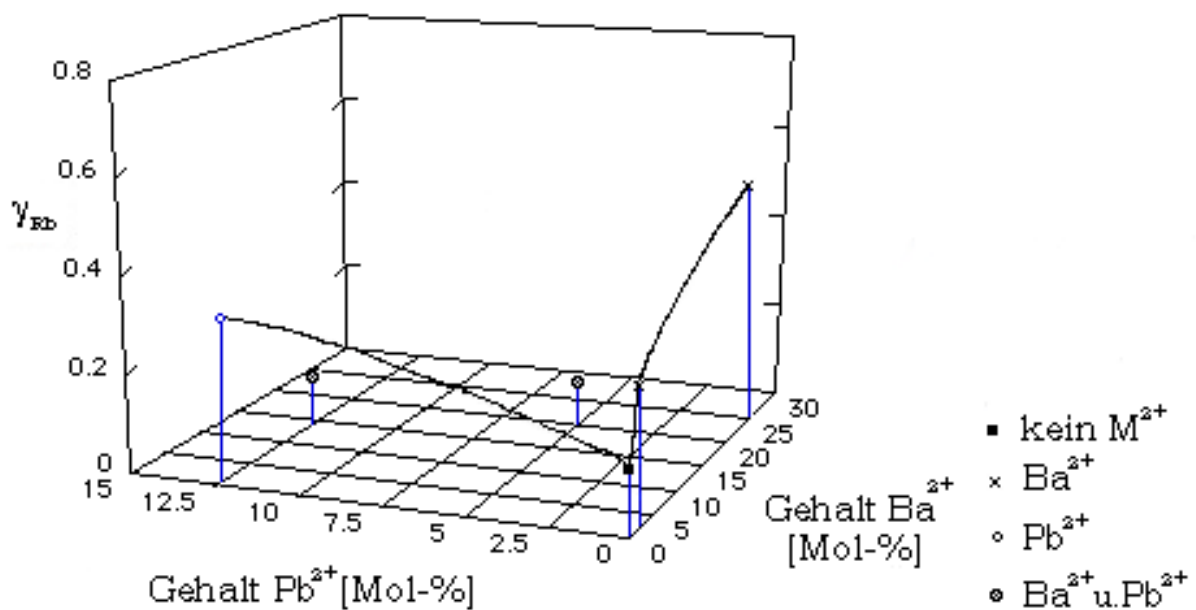
	+z		-z	
	$\gamma_{\text{Rb}}$	$\gamma_{\text{Pb}}$	$\gamma_{\text{Rb}}$	$\gamma_{\text{Pb}}$
$75\text{ RbNO}_3 \cdot 20\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 5\text{ Pb(NO}_3)_2$	0,09	0,07	0,08	0,07
$75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$	0,07	0,09	0,07	0,11
$75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$	0,33	0,09	0,27	0,08

**Tab. 16:** Austauschgrade  $\gamma_{\text{Rb}}$  und  $\gamma_{\text{Pb}}$  nach Experimenten in Schmelzen mit  $75\text{ RbNO}_3$  und verschiedenen Anteilen von  $\text{Pb(NO}_3)_2$  sowie  $\text{Ba(NO}_3)_2$  bzw.  $\text{KNO}_3$ ; ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ )

Es werden schon mit Anteilen an  $\text{Pb(NO}_3)_2$  von  $\leq 12,5\text{ Mol-\%}$  in der Schmelze, unabhängig vom Pb-Gehalt, stets gleiche Pb-Austauschgrade an beiden polaren Oberflächen von etwa  $\gamma_{\text{Pb}} \approx 0,1$  erzielt.

Gegenüber den Experimenten mit  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$ -Schmelzen ist der Rb-Austauschgrad bei Verwendung einer  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$ -Schmelze deutlich um den Faktor 3 erhöht aber gleichzeitig deutlich geringer als bei den Experimenten mit  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelzen.

Abb. 63 zeigt als Zusammenfassung die erzielten Rb-Austauschgrade nach Austauschexperimenten mit Nitratschmelzen, die verschiedene Anteile an  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  enthalten.



**Abb. 63:** Rb-Austauschgrad in Abhängigkeit vom Anteil an  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  in der Nitratschmelze  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25[(1-\varphi) \text{KNO}_3 \cdot \varphi \text{M}(\text{NO}_3)_2]$ ; (**350 °C, 8 min**)

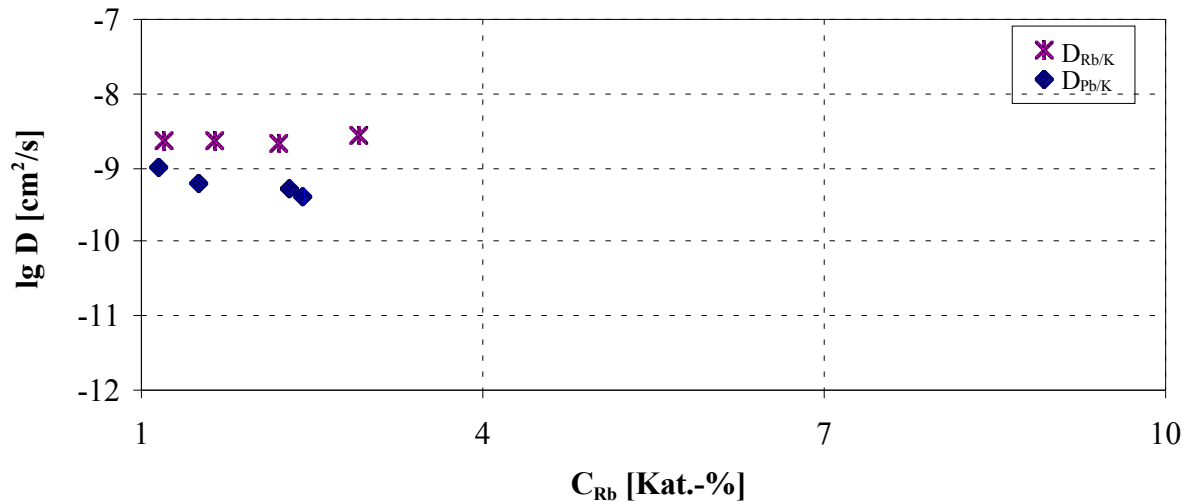
Aus den Experimenten mit zweiwertigen Ionen läßt sich ableiten, daß bei ihrem Zusatz zur Schmelze die Affinität des KTP-Einkristalles gegenüber der Fremdkomponente  $\text{Rb}^+$  wächst. Bei Verwendung nur einer Spezies zweifach geladener Kationen in der Schmelze ergibt sich stets ein deutlich höherer Rb-Austauschgrad als bei einer Nitratsmischung mit  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$ . Dies deutet auf ein Konkurrenzverhalten dieser beiden Ionen beim Austausch hin. Bei Zusatz von  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  zur Schmelze ist der Rb-Austauschgrad sogar niedriger als der mit  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$ -Schmelzen bei gleicher Austauschzeit und Austauschtemperatur erzielte.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen mit  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$ -Schmelzen wird aus allen Experimenten mit zweiwertigen Ionen deutlich, daß diese stets zu einem gleichen Rb-Austauschverhalten der beiden polaren Oberflächen führen.

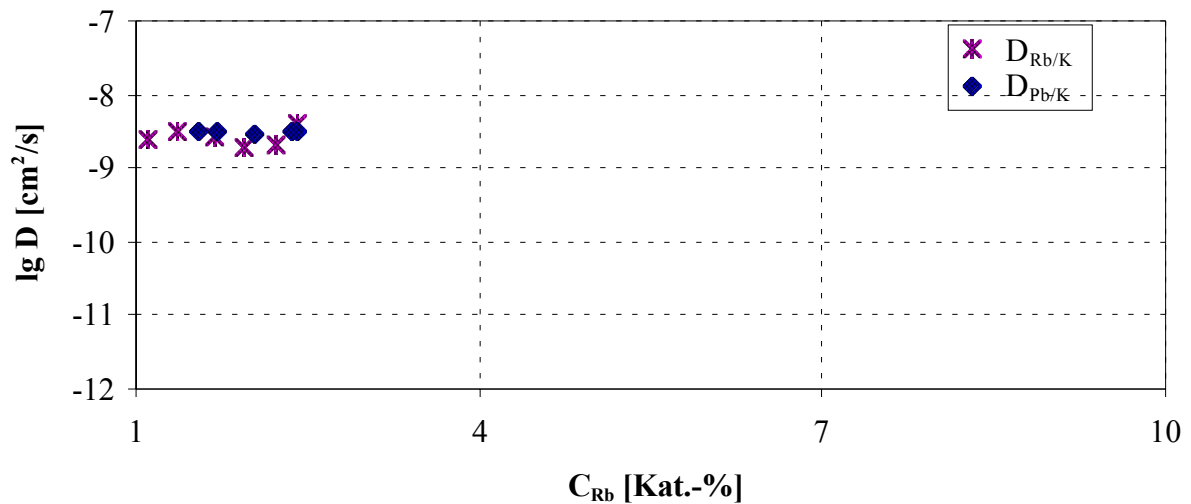
### 5. 3. 1. 2. 2 Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen

Die im vorigen Abschnitt dargestellten Konzentrationsprofile wurden wiederum nach der Methode von Boltzmann und Matano auf die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten hin untersucht.

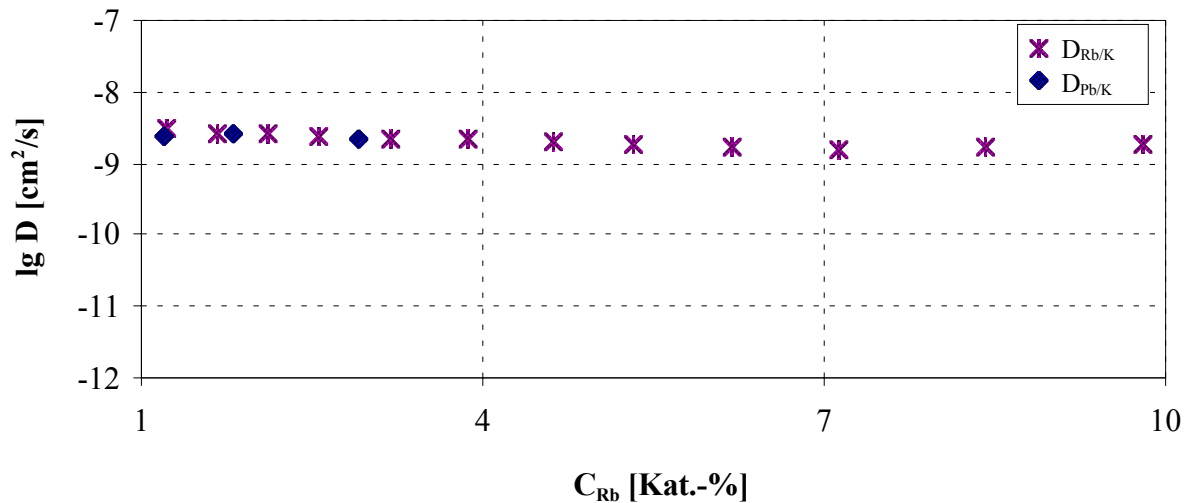
Die Ergebnisse sind für die +z-Oberflächen in Abb. 64 - 66 dargestellt. Die Rb/K- bzw. Pb/K-Diffusionskoeffizienten sind, unabhängig von welcher der polaren Oberflächen aus die Diffusion stattfindet, gleich (vgl. Kurvenverläufe für +z und -z in den Abbn. 60 - 62).



**Abb. 64:** Rb/K- und Pb/K-Diffusionskoeffizienten der +z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B) (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 20 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 5 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



**Abb. 65:** Rb/K- und Pb/K-Diffusionskoeffizienten der +z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B) (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 12,5 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>



**Abb. 66:** Rb/K- und Pb/K-Diffusionskoeffizienten der +z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B) (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 KNO<sub>3</sub> · 12,5 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

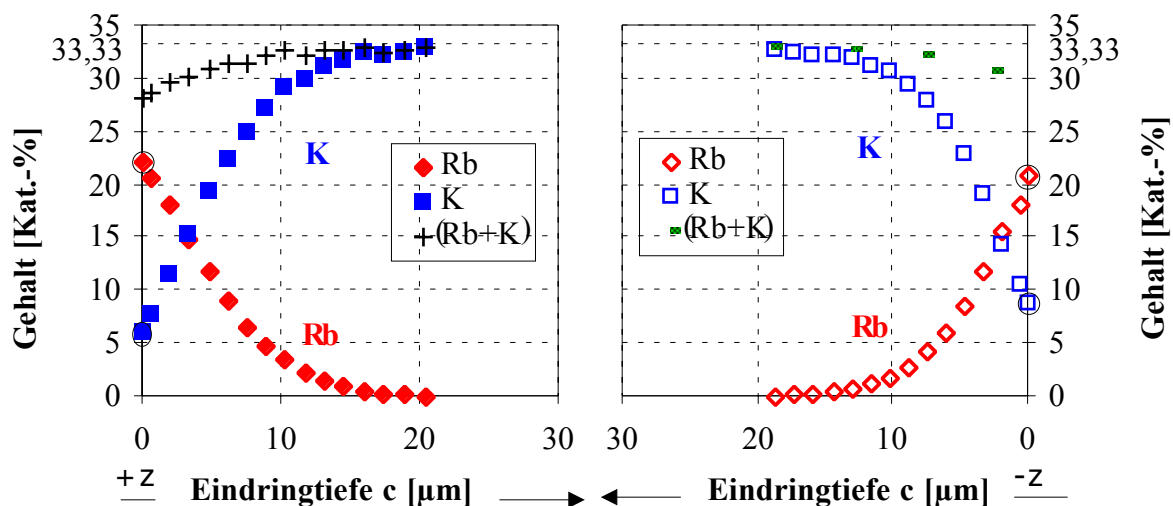
Mit  $\text{Pb}^{2+}$  in der Schmelze ergibt sich bei einer Austauschtemperatur von 350 °C und einer Austauschzeit von 8 min stets, unabhängig von den Zusätzen an  $\text{Ba}^{2+}$  bzw.  $\text{K}^+$  zur Nitratschmelze, ein Rb/K-Diffusionskoeffizient von etwa  $D_{\text{Rb/K}} \approx 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  (vgl. 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ -Schmelze,  $t=4 \text{ h}$ :  $D_{\text{Rb/K}} \approx 3,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  (s. Abb. 48)). Es liegt keine Abhängigkeit des Rb/K-Diffusionskoeffizienten vom Rb-Gehalt im KTP vor.

Das sehr weiche  $\text{Pb}^{2+}$ , das in vergleichbaren Mengen wie  $\text{Rb}^+$  in den Kristall eindringt, bringt zusätzlich entsprechende Vakanzen in den KTP-Einkristall ein. Dies führt zu dem erhöhten Rb/K-Diffusionskoeffizienten. Durch Vergleich der Ergebnisse aus den Untersuchungen mit einer 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ KNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Nitratschmelze kann dieser hohe Diffusionskoeffizient eindeutig dem Einbau des  $\text{Pb}^{2+}$ , und den damit verbundenen Vakanzen gemäß (20), zugeordnet werden.

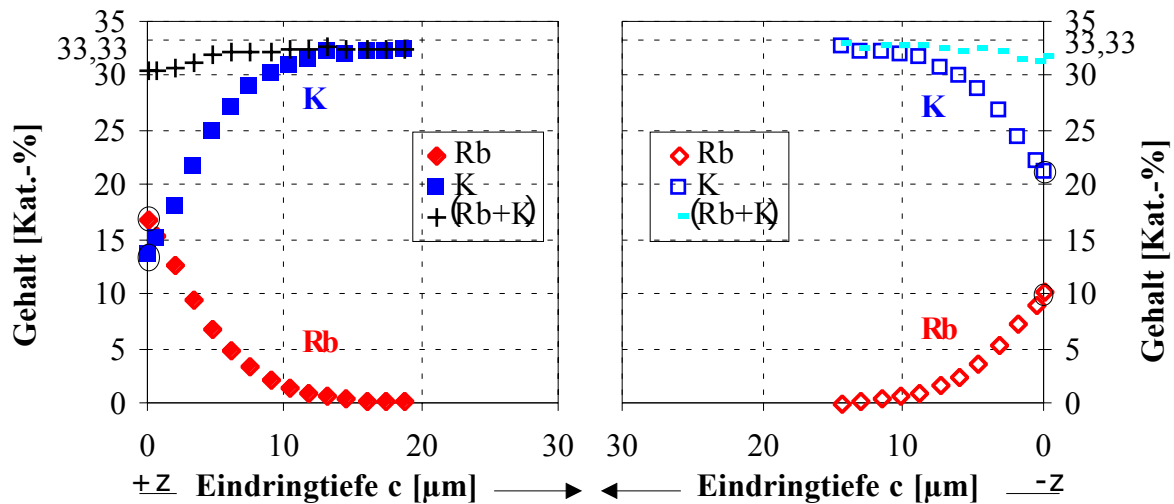
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sowohl  $\text{Pb}^{2+}$  als auch  $\text{Ba}^{2+}$ , auch wenn sie in Konkurrenz zueinander treten, zu einer Erhöhung des Rb/K-Diffusionskoeffizienten führen.

### 5. 3. 2 Ergebnisse zum Rb/K-Austausch mit dreiwertigen Kationen in der Nitratschmelze

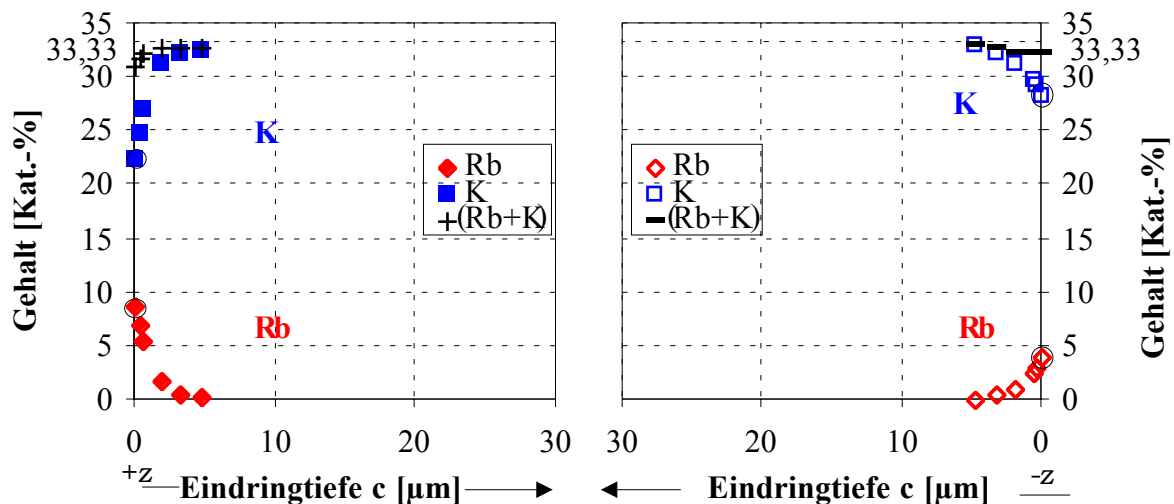
Es wurden Mischungen mit  $\text{Ba}^{2+}$  bzw.  $\text{K}^+$  und einem dreifach geladenen Kation verwendet, wobei stets 75 Mol-%  $\text{RbNO}_3$  in der Nitratschmelze enthalten waren und 25 Mol-% zu gleichen Teilen aus  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  bzw.  $\text{KNO}_3$  und aus dem Nitrat des dreifach geladenen Ions bestanden. Die sich ergebenden Konzentrationsprofile der polaren Oberflächen sind in Abb. 67 - 69 gezeigt.



**Abb. 67:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (350 °C, 8 min), (c-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ BiONO}_3$



**Abb. 68:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (350 °C, 8 min), (c-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ La}(\text{NO}_3)_3$



**Abb. 69:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (350 °C, 8 min), (c-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ KNO}_3 \cdot 12,5 \text{ La}(\text{NO}_3)_3$

Deutlich wird, daß die Summe aus den Gehalten von  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  in den Kristall hinein abfällt. Dieses Resultat konnte auf Matrixeffekte bei der Messung von  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  zurückgeführt werden.

### 5. 3. 2. 1 Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche

Bei den Konzentrationsprofilen sind weder  $\text{Ba}^{2+}$  noch  $\text{Bi}^{3+}$  bzw.  $\text{La}^{3+}$  in signifikanten Mengen ( $\geq 1$  Kat.-%) im KTP-Einkristall nachweisbar. Bei Maximalgehalten von  $\leq 0,1$  Kat.-% wird jedoch mit zunehmender Tiefe z. T. ein kontinuierlicher Abfall der Ba-Signale gefunden. Dies läßt den Schluß zu, daß zumindest  $\text{Ba}^{2+}$  in Spuren in den Kristall eingedrungen ist. Es muß davon ausgegangen werden, daß die dreiwertigen Ionen wahrscheinlich aufgrund ihrer zu kleinen Ionenradien und zu hohen Ladung (extreme elektrostatische Wechselwirkung) nicht in mit  $\text{Ba}^{2+}$  vergleichbaren Spurenmengen in das KTP eindringen. Die Gültigkeit einer Gleichung



analog wie beim  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Ba}^{2+}$  kann zunächst für das Gleichgewicht an der Kristalloberfläche nicht ausgeschlossen werden.

Die Rb-Austauschgrade nach Austauschexperimenten mit Mischungen aus  $\text{Ba}^{2+}$  und dreifach geladenen Kationen sind in Tab. 17 angegeben.

	75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ BiONO}_3$	75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$	75 $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ KNO}_3 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$
$\gamma_{\text{Rb}}(+z)$	0,66	0,51	0,27
$\gamma_{\text{Rb}}(-z)$	0,64	0,31	0,13

**Tab. 17:** Rb-Austauschgrade unter Zusatz von  $\text{BiONO}_3$  bzw.  $\text{La(NO}_3)_3$  zur Schmelze (350 °C, 8 min)

Mit der Schmelzenzusammensetzung 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ KNO}_3 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$  stand eine Nitratmischung zur Verfügung, die bei 350 °C geschmolzen ist und Hinweise auf die Wirkung einer Ba-freien Schmelze mit  $\text{La(NO}_3)_3$  gestattete.

$\text{La}^{3+}$  ist auch nach dem Ionenaustauschexperiment mit einer solchen Schmelze nicht im Kristall nachweisbar, dennoch wird der Austauschgrad im KTP durch Anwesenheit von  $\text{La}^{3+}$  in der Schmelze deutlich gegenüber den Experimenten mit einer 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ -Schmelze bei gleicher Temperatur und Austauschzeit erhöht (vgl. Abb. 26).

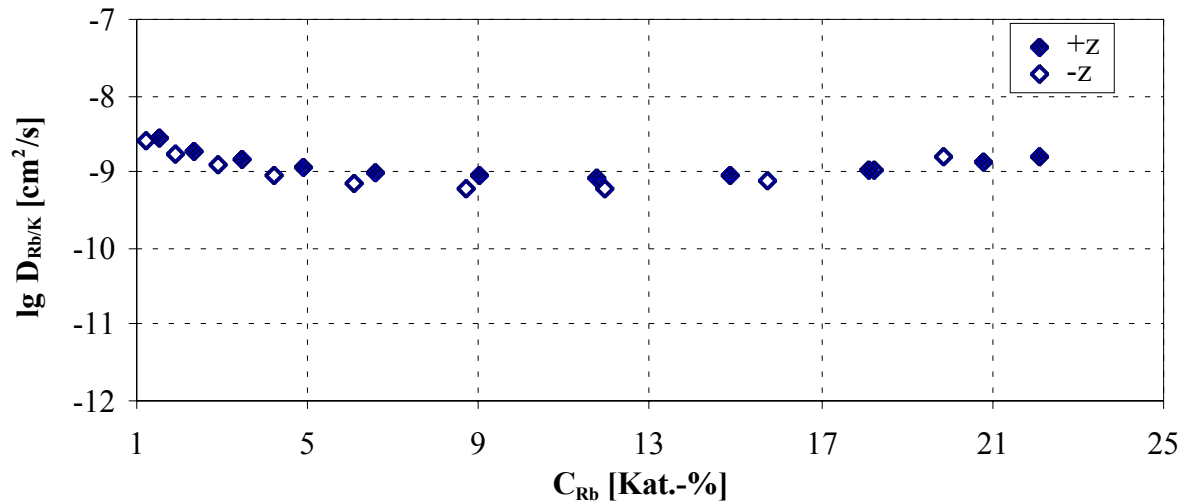
Bemerkenswert ist die Wirkung dreifach geladener Kationen im Zusammenwirken mit Ba-Ionen in der Schmelze auf den Austauschgrad an der Oberfläche. Obwohl beide maximal in Spuren Mengen in die KTP-Einkristalle eingedrungen sein können, bewirken sie, daß extrem hohe Rb-Austauschgrade realisiert werden. Im Falle des  $\text{Bi}^{3+}$  werden sogar fast zwei Drittel der K-Ionen durch Rb-Ionen ersetzt. Eine mögliche Erklärung ist, daß entsprechend (21) in der Kristalloberfläche mit der dreifachen Ladung des  $\text{M}^{3+}$  mehr K-Ionen aus dem Kristall hinausdiffundieren können. Es entstehen somit viele Vakanzen in einer infinitesimalen Oberflächenschicht. Die dreiwertigen Ionen gelangen aus den oben beschriebenen Gründen nicht in das Kristallvolumen, um so stärker aber die Rb-Ionen.  $\text{Bi}^{3+}$  führt im Zusammenspiel mit  $\text{Ba}^{2+}$  dazu, daß sich die polaren Seiten des Einkristalls gegenüber der Fremdkomponente  $\text{Rb}^+$  bereits nach 8 min bei 350 °C gleich verhalten (s. Abb. 67). Es liegen fast identische Rb-Austauschgrade vor, die darüber hinaus, unter Berücksichtigung aller Experimente, die höchsten erzielten Rb-Austauschgrade darstellen. Dagegen bleiben die Rb-Austauschgrade beider polarer Seiten bei analogen Experimenten unter Anwesenheit von  $\text{La}^{3+}$  deutlich unterschiedlich (s. Abb. 68, 69).

Deutlich wird aus allen Experimenten mit dreiwertigen Kationen in der Nitratschmelze, daß die Zugabe eines solchen Ions zur Schmelze die Affinität des KTP-Einkristalls gegenüber der Fremdkomponente  $\text{Rb}^+$  deutlich erhöht, obwohl sie selbst nicht in den Kristall eindringen.

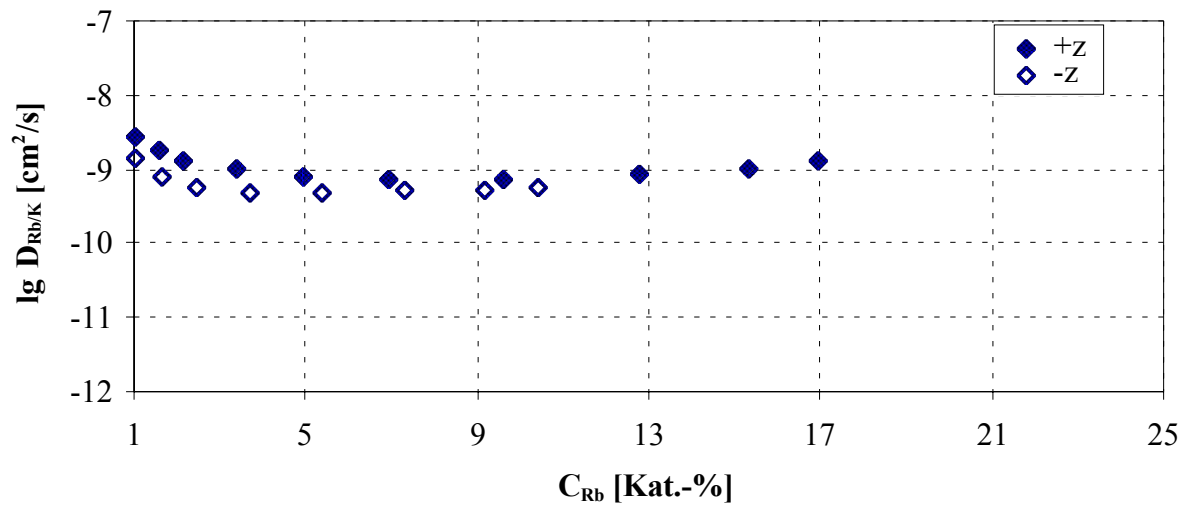
### 5. 3. 2. 2 Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen

Die Ergebnisse der Boltzmann-Matano-Analyse der Konzentrationsprofile der Austauschexperimente mit  $\text{La(NO}_3)_3$  bzw.  $\text{BiONO}_3$  in der Schmelze sind in den Abbn. 70 - 72 dargestellt.

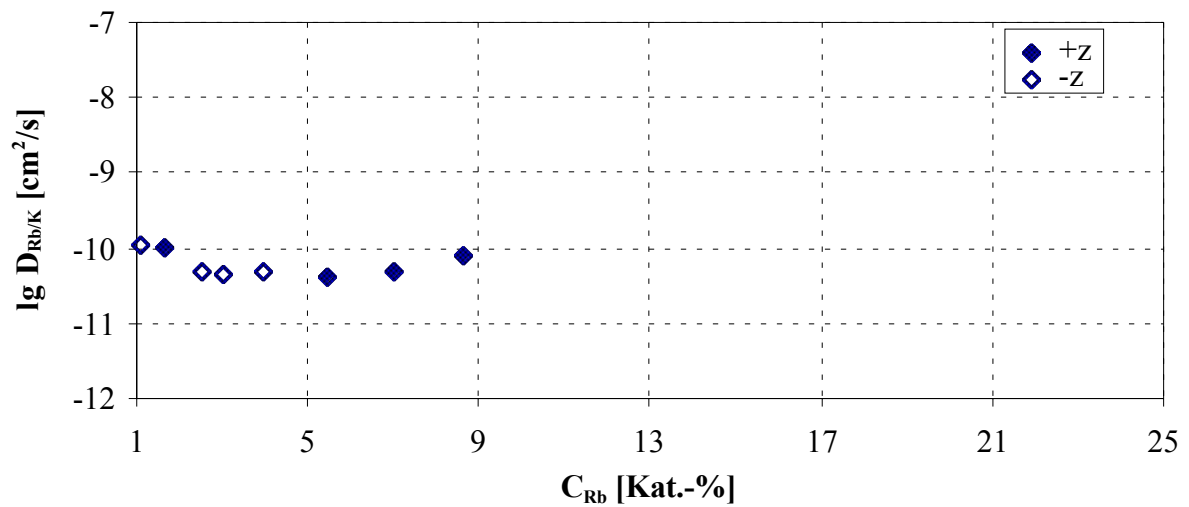




**Abb. 70:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der +z- und -z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B) (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 12,5 BiONO<sub>3</sub>



**Abb. 71:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der +z- und -z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B) (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 12,5 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



**Abb. 72:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der +z- und -z-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (Gruppe B) (**350 °C, 8 min**), (c-Richtung), 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 KNO<sub>3</sub> · 12,5 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die Rb/K-Diffusionskoeffizienten haben bei Zusatz von  $\text{Bi}^{3+}$  bzw.  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  zur Schmelze den gleichen Wert (s. Abb. 70, 71). Sie sind vergleichbar mit denen aus dem Ionenaustausch mit  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelzen ( $350^\circ\text{C}$ , 4 h) und liegen an beiden polaren Oberflächen bei  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  (vgl. Abb. 57).

Bei Verwendung von  $\text{La}^{3+}$ -haltigen Schmelzen ohne  $\text{Ba}^{2+}$  (s. Abb. 72) beträgt der Rb/K-Diffusionskoeffizient dagegen nur  $8,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ , wobei jedoch beide polare Oberflächen durch vergleichbare Diffusionsgeschwindigkeiten gekennzeichnet sind. Die dreifach geladenen Kationen haben demzufolge keinen Einfluß auf die Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit. Sie ermöglichen aber generell eine merkliche Erhöhung und die beschleunigte Angleichung des Rb-Austauschgrades in beiden polaren Kristalloberflächen.

Die Rb/K-Diffusionskoeffizienten von etwa  $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  weisen darauf hin, daß ab  $12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2$  in der Schmelze Spuren von  $\text{Ba}^{2+}$  in den Kristall eingedrungen sein sollten.

#### 5.4 Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Fremdkationenengehalt

Um eine Veränderung der Brechzahl durch Ionenaustausch zu erreichen, wurden die K-Ionen durch andere Ionen, die eine höhere Polarisierbarkeit haben, ersetzt (s. Tab. 14). Bei der Untersuchung des Einflusses des Rubidiums auf die durch den Ionenaustausch erzielten Brechzahländerungen steht in der Literatur immer der Anteil des  $\text{Rb}^+$  in der Schmelze ( $\chi_{\text{Rb}}$ ) im Mittelpunkt der Untersuchungen [5], [59] und nicht der im ausgetauschten Kristall erzielte Anteil.

Um einen Zusammenhang zwischen den mit der Mikrosonde gemessenen Konzentrationsprofilen und der durch die Eindiffusion von Fremdionen verursachten Brechzahländerung im KTP herstellen zu können, wurden die durch den Ionenaustausch entstandenen Brechzahlprofile in einigen ausgewählten ionenausgetauschten KTP-Einkristallen mit Hilfe der m-Linienspektroskopie [42] bestimmt.

Die Genauigkeit des Verfahrens hängt vom Brechzahlprofil ab. Im Falle zu geringer Brechzahlserhöhung werden nur wenige Moden geführt und damit die Profilrekonstruktion ungenau. Sind andererseits zu viele Moden anregbar, können die einzelnen Moden nicht eindeutig voneinander getrennt werden. Um das Optimum, das bei ca. 7 bis 10 Moden liegt, zu erreichen, muß die Konzentration von Rb-Ionen im Kristall in einem bestimmten Bereich liegen. Dann ist eine Genauigkeit der Brechzahlbestimmung von  $2 \cdot 10^{-4}$  möglich. Die Brechzahlprofiltiefe kann in den vorliegenden Fällen mit einer Genauigkeit von etwa  $0,3 \mu\text{m}$  bestimmt werden.

Für die Bestimmung des Brechzahlprofils kommen nur Einkristalle in Frage, die eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen, denn nur dann ist es möglich, das Laserlicht über das Prisma in den Wellenleiter einzukoppeln und dort geführte Moden anzuregen. Bei zu großer Rauigkeit wird das Licht zu stark gestreut und kann keine Moden anregen.

Dieses Problem und die ungenaue Profilrekonstruktion im Falle zu niedriger Rb-Konzentrationen im KTP-Einkristall führen dazu, daß nur Einkristalle untersucht werden konnten, bei denen der Ionenaustausch in einer Nitratschmelze mit einer Mischung aus Rb-Ionen und mehrfach geladenen Ionen durchgeführt wurde.

Alle nachfolgend aufgeführten Ergebnisse resultieren aus den oben genannten Gründen aus Austauschexperimenten bei einer Temperatur von 350 °C und einer Austauschzeit von 8 min.

Im einzelnen wurden an Einkristallen die Ionenaustauschexperimenten mit folgenden Schmelzenzusammensetzungen unterzogen wurden, die m-Linien-Untersuchungen durchgeführt:

- 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 12,5 BiONO<sub>3</sub>
- 75 RbNO<sub>3</sub> · 12,5 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 12,5 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die Untersuchung der Brechzahländerung in Abhängigkeit von der Fremdionenkonzentration für eine definierte kristallographische Richtung (c-Richtung, zugleich Diffusionsrichtung) wurde einheitlich mit z-polarisiertem Licht (TM) durchgeführt. Die Substratbrechungsindizes des reinen KTP betragen für  $\lambda = 632,8$  nm (vgl. (1) und Tab. 1):

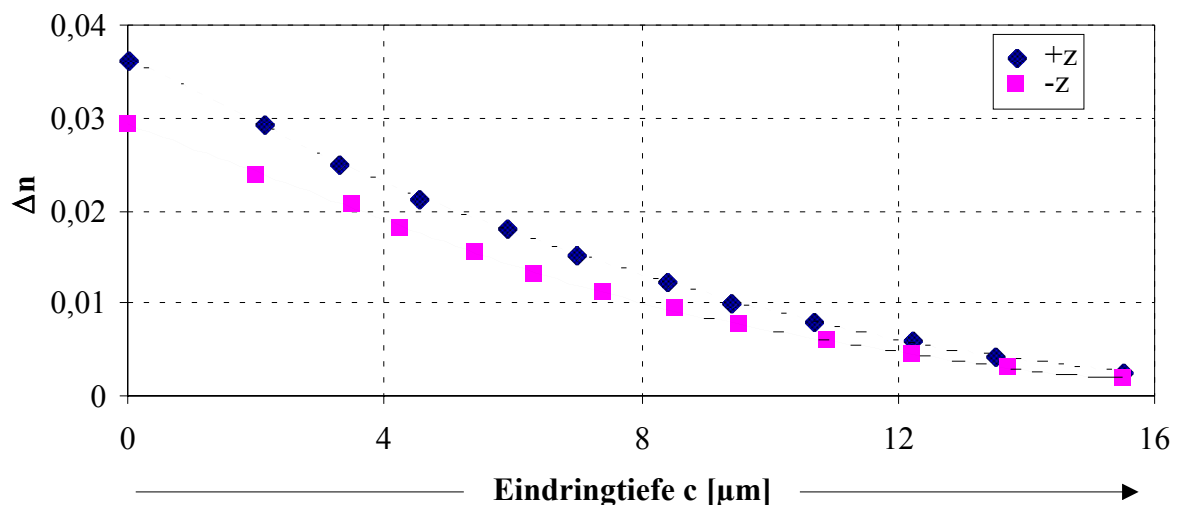
$$n_x = 1,76264 \quad n_y = 1,77191 \quad n_z = 1,86548$$

Es wurden an allen Kristallen für fünf verschiedene Wellenlängen ( $\lambda = 632,8$  nm,  $\lambda = 568,2$  nm,  $\lambda = 514,5$  nm,  $\lambda = 488,0$  nm und  $\lambda = 476,5$  nm) die m-Linien (TM) gemessen, um die Genauigkeit bei der Bestimmung der Brechzahlerhöhung zu vergrößern. Die im folgenden angegebenen Brechzahländerungen  $\Delta n$  beziehen sich auf die Brechzahl  $n_z = n(z)$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 632,8$  nm.

Aus den Abhängigkeiten Brechzahl = f(Eindringtiefe) und Fremdionenkonzentration = f(Eindringtiefe) läßt sich die lokale Korrelation zwischen der Brechzahl und der Fremdionenkonzentration herstellen.

Für die Abhängigkeit der Brechzahländerung vom Rb-Gehalt wurde von Ruske in [5] angegeben, daß bis zu einem Rb-Gehalt von 3 ma.-% im Kristall die Brechzahländerung im Kristall linear ansteigt und anschließend ein stärkerer Anstieg zu verzeichnen ist.

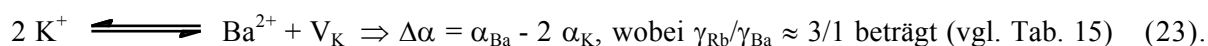
Für eine Nitratschmelze aus 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (350 °C, 8 min) ergibt sich das in Abb. 73 dargestellte Brechzahlprofil in Abhängigkeit von der Eindringtiefe.



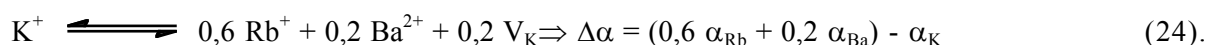
**Abb. 73:** Brechzahländerung in c-Richtung bei Verwendung der Schmelze aus 75 RbNO<sub>3</sub> · 25 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;  $\lambda = 632,8$  nm, (350 °C, 8 min)

Da nach dem Ionenaustausch mit der Nitratschmelze aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$  sowohl Rb- als auch Ba-Ionen im KTP nachgewiesen wurden (s. Abb. 55), müssen beide Gehalte berücksichtigt werden, wenn der Einfluß der Fremdionenkonzentration auf die Brechzahländerung untersucht werden soll. Die zu berücksichtigende Größe der Fremdionenkonzentration wird im folgenden abgeleitet:

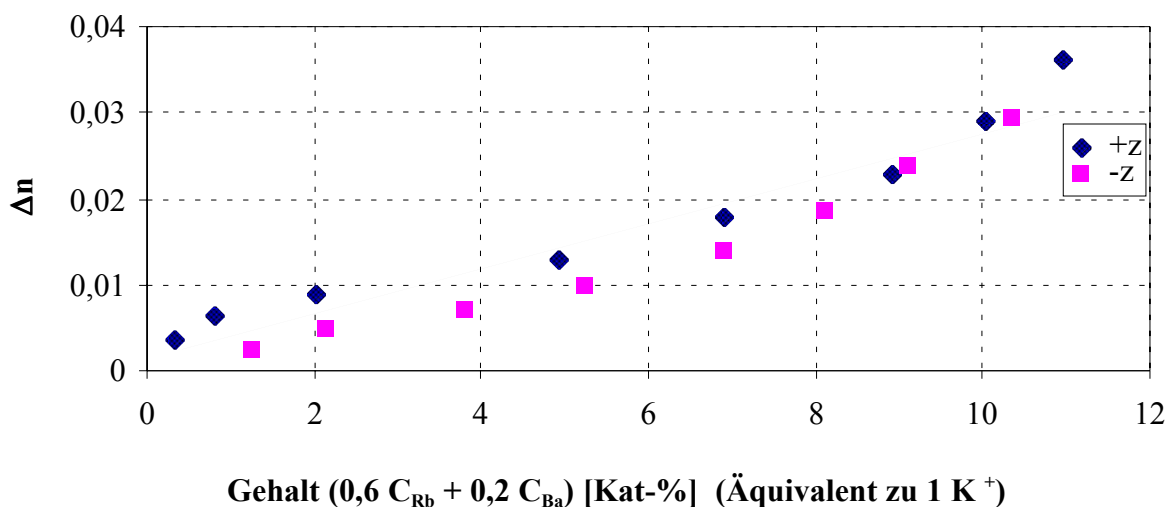
Bei einer Schmelze aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$  gilt folgende Betrachtung für die Polarisierbarkeiten:



Es ergibt sich somit das Äquivalent zu einem  $\text{K}^+$  wie folgt:



Aus diesem Grund ist in Abb. 74 die Änderung der Brechzahl in Abhängigkeit von der Summe der Fremdionengehalte  $0,6 C_{\text{Rb}} + 0,2 C_{\text{Ba}}$  dargestellt. Roelofs et al. [60] geben nur an, daß das Brechzahlprofil vom Ba-Gehalt in der Nitratschmelze abhängt und hohe Ba-Gehalte zu Brechzahlprofilen mit erfc-Form sowie niedrige zu solchen mit Exponentialform führen.

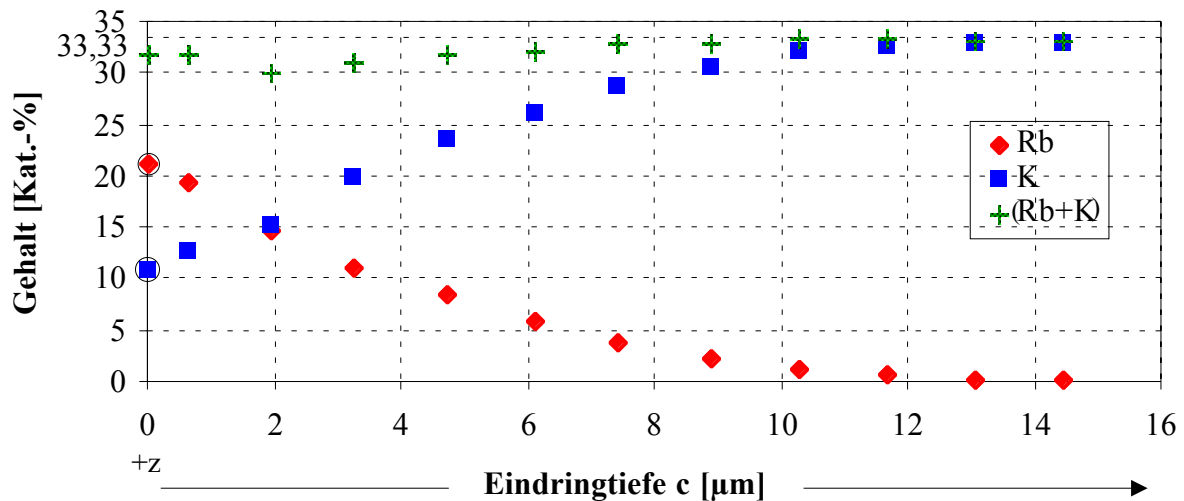


**Abb. 74:** Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Rb- und Ba-Gehalt; Schmelze:  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ ;  $\lambda=632,8 \text{ nm}$  (**350 °C, 8 min**)

Die Halbwertstiefen des Konzentrations- sowie des Brechzahlprofils liegen für +z sowie -z bei 6 - 8  $\mu\text{m}$  (vgl. Abb. 55 und 73).

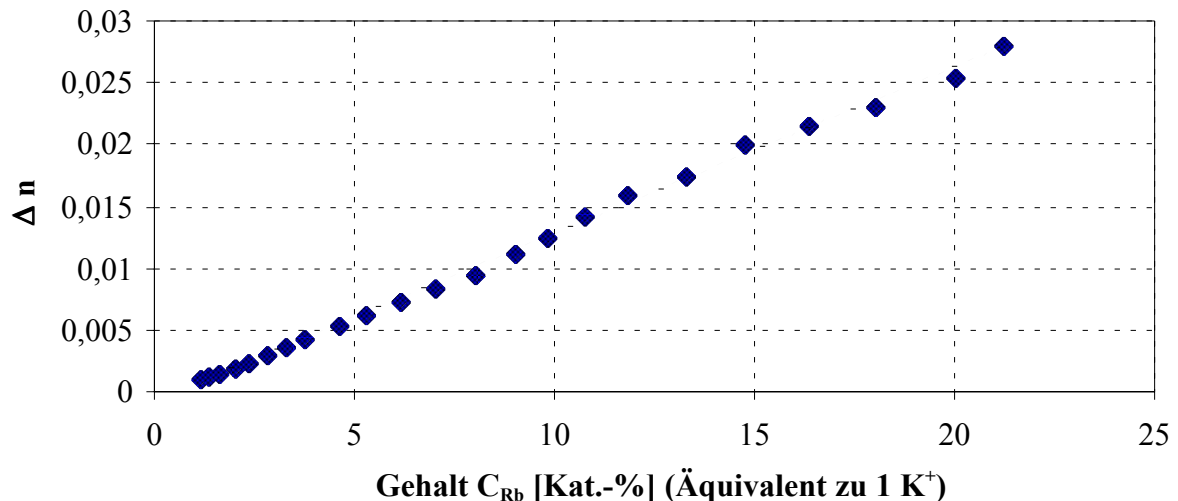
Aus Abb. 74 resultiert für den substituierten K-Gehalt im KTP ein  $\Delta n/\Delta C$ -Verhältnis von etwa  $2,8 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.-%}$  ionenausgetauschtes  $\text{K}^+$ .

Im Vergleich zu den Experimenten mit der  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze ist in Abb. 75 das Konzentrationsprofil für ein Experiment mit einer  $90 \text{ RbNO}_3 \cdot 10 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze, das am Institut für Angewandte Physik der Friedrich-Schiller-Universität Jena durchgeführt wurde, dargestellt.



**Abb. 75:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ ), ( $c$ -Richtung),  $90\text{ RbNO}_3 \cdot 10\text{ Ba(NO}_3)_2$ , KTP-Einkristalle der Firma Crystal TEC

Nach diesem Austauschexperiment konnte nur  $\text{Rb}^+$  als Fremdion im Kristall nachgewiesen werden. Abb. 76 zeigt die funktionale Abhängigkeit  $\Delta n = f(C_{\text{Rb}})$ .

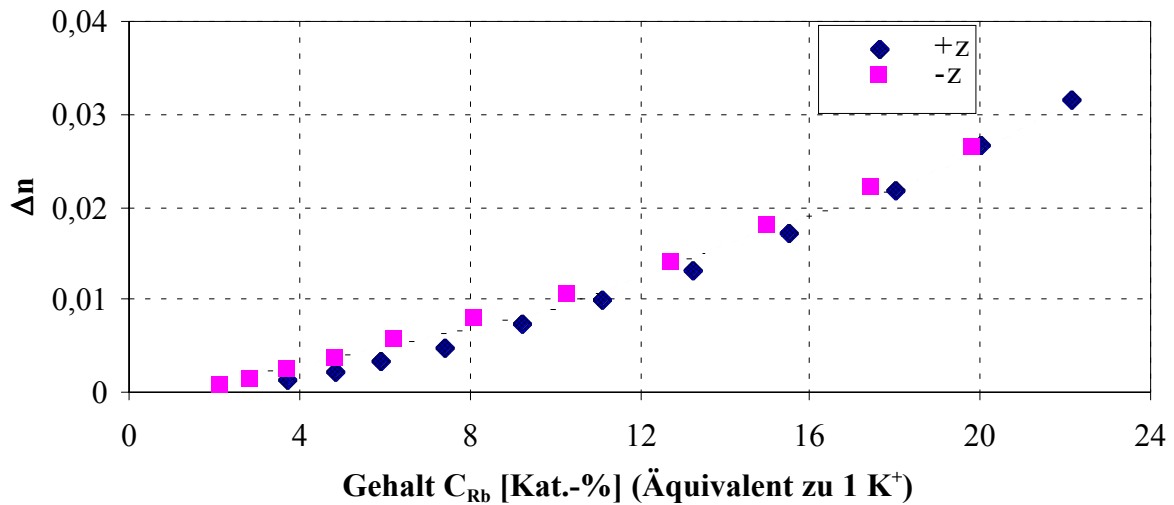


**Abb. 76:** Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt; Schmelze:  $90\text{ RbNO}_3 \cdot 10\text{ Ba(NO}_3)_2$ ;  $\lambda=632,8\text{ nm}$  ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ )

Die Halbwertstiefen des Konzentrations- und des Brechzahlprofils liegen bei  $3,5\text{ }\mu\text{m}$ . Es zeigt sich eine fast lineare Abhängigkeit der Brechzahländerung von der Fremdionenkonzentration, wobei für den substituierten K-Gehalt im KTP ein  $\Delta n/\Delta C$ -Verhältnis von  $1,25 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.-%}$  ionenausgetauschtes  $\text{K}^+$  resultiert. Durch Vergleich mit Abb. 74 wird belegt, daß der Ba-Gehalt für die Brechzahlerhöhung bereits bis zu einer Substitution von  $8\text{ Kat.-% K}^+$  wirksam ist (Verdopplung von  $\Delta n/\Delta C$ ) und bei großen Austauschgraden sogar eine gesteigerte Wirkung bedingt (mehr als Verdreifachung von  $\Delta n/\Delta C$ ).

Bei den Experimenten mit  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ BiONO}_3$  ergab sich, unter Berücksichtigung der in Abb. 67 gezeigten Konzentrationsprofile, die in Abb. 77 gezeigte Abhängigkeit

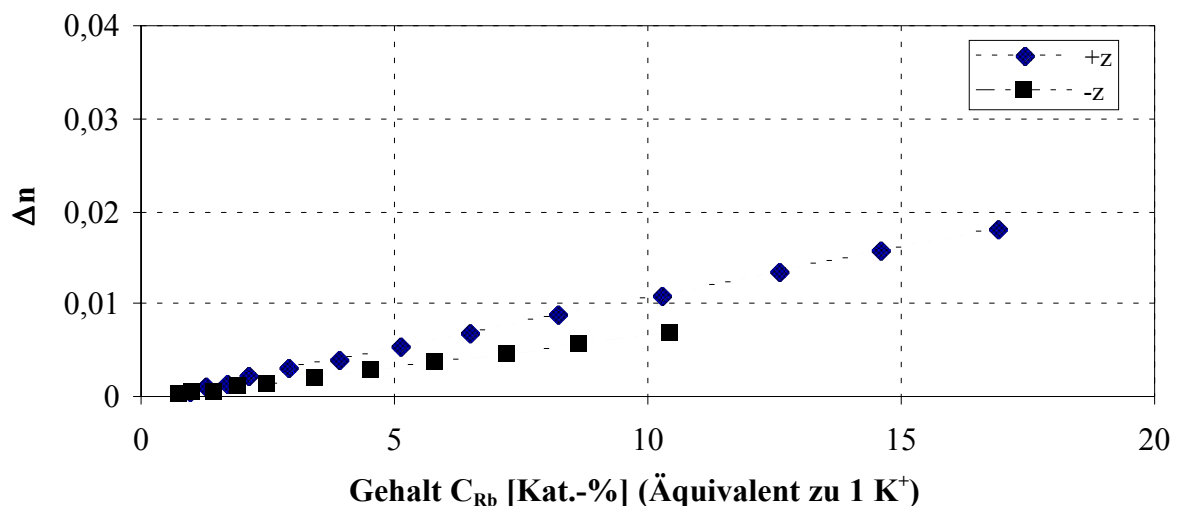
der Brechzahländerung vom Rb-Gehalt im Kristall. Es wurde nur der Rb-Gehalt berücksichtigt, da  $\text{Ba}^{2+}$  nur in Spuren nachgewiesen werden konnte.



**Abb. 77:** Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt; Schmelze:  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ BiONO}_3$ ;  $\lambda=632,8 \text{ nm}$  (**350 °C, 8 min**)

Die Halbwertstiefen des Konzentrations- und Brechzahlprofils liegen für +z und -z im Bereich von 3,5 bis 5,0  $\mu\text{m}$ . Auch aus Abb. 77 lässt sich für Rb-Ionen, die als einzige Fremdkomponente in signifikanten Mengen im KTP gefunden wurden, ein charakteristisches  $\Delta n/\Delta C$ -Verhältnis von 1,0 bis  $1,5 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.-%}$  ableiten.

Abb. 78 zeigt die Abhängigkeit der Brechzahländerung vom Rb-Gehalt unter Berücksichtigung des in Abb. 68 gezeigten Konzentrationsprofils des Austausches in Nitratschmelzen aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$ .



**Abb. 78:** Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt; Schmelze:  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$ ;  $\lambda=632,8 \text{ nm}$  (**350 °C, 8 min**)

Unter Verwendung einer  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$ -Schmelze ergibt sich ein lineares Verhalten der Brechzahländerung in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt. Da nach dem Austausch

im KTP nur  $\text{Rb}^+$  in signifikanten Mengen gefunden wurde, ist das berechnete  $\Delta n/\Delta C$ -Verhältnis mit Werten von  $0,75 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.}\%$  ( $-z$ ) bzw.  $1,0 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.}\%$  ( $+z$ ) wiederum verständlich (s. Abb. 78).

Zusammenfassend soll die aus den Ionenaustauschexperimenten resultierende Differenz der Polarisierbarkeiten abgeschätzt werden. Hierfür wird das in [42] erwähnte Modell, das die Lorentz-Lorenz-Relation (Annahme: Volumenkonstanz) nutzt, verwendet:

$$\alpha' - \alpha = \frac{\Delta n \cdot 6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{3}{4\pi} \frac{V}{N'} \quad (25)$$

Mittels (25) wurden mit den beim Rb/K-Austausch bzw. (0,6 Rb + 0,2 Ba)/K-Austausch bestimmten Brechzahländerungen ( $n_z(\text{KTP})=1,86548$ ) unter Nutzung der K-Ionendichte (Konzentration) des reinen KTP ( $N_K^+/V=9,21 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$ ) die korrespondierenden Differenzen der Polarisierbarkeiten  $\alpha' - \alpha$  berechnet.

Als mittlere charakteristische Brechzahländerung pro Kat.-% ionenausgetauschtes  $\text{K}^+$  wurden folgende Größen verwendet:

Rb<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Austausch:  $1,1 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.}\%$  ionenausgetauschtes  $\text{K}^+$  (s. Abb. 76, 77, 78)  
 (0,6 Rb + 0,2 Ba)<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>-Austausch:  $2,8 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.}\%$  ionenausgetauschtes  $\text{K}^+$

Die berechneten Differenzen der Polarisierbarkeiten, pro Kat.-% ionenausgetauschtes  $\text{K}^+$ , sind im folgenden angegeben:

$$\alpha' - \alpha = 0,35 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ (Rb}^+/\text{K}^+\text{-Austausch)}$$

$$\alpha' - \alpha = 0,90 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \text{ ((0,6 Rb + 0,2 Ba)}^+/\text{K}^+\text{-Austausch)}$$

Die konzentrationsbezogene Brechzahlerhöhung beträgt folglich mit  $\text{Ba}^{2+}$  im Kristall fast das Dreifache der Brechzahlerhöhung ohne  $\text{Ba}^{2+}$  im Kristall. Diese merkliche Polarisierbarkeitserhöhung ist wahrscheinlich auf zusätzliche Beiträge einer erhöhten Sauerstoffpolarisierbarkeit, infolge realisierter K-Vakanzen, zurückzuführen.

Zur Verifizierung von Spannungen wurde ein Kristall, der einem Ionenaustausch mit einer  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ BiONO}_3$ -Schmelze unterzogen wurde, zusätzlich zu den Messungen mit TM-polarisiertem Licht mit TE-polarisiertem Licht vermessen. Die Brechzahlerhöhungen aus diesem Austauschexperiment betrugen bei  $\lambda=632,8 \text{ nm}$   $\Delta n=0,03579$  (TE-Polarisation) sowie  $\Delta n=0,03179$  (TM-Polarisation). Der Befund  $\Delta n_{\text{TE}} > \Delta n_{\text{TM}}$  belegt für die a-b-Ebene (TE) eine größere Brechzahlerhöhung als für die c-Richtung (TM) und kann als direkter Beweis für Spannungen im ausgetauschten Kristall gewertet werden.

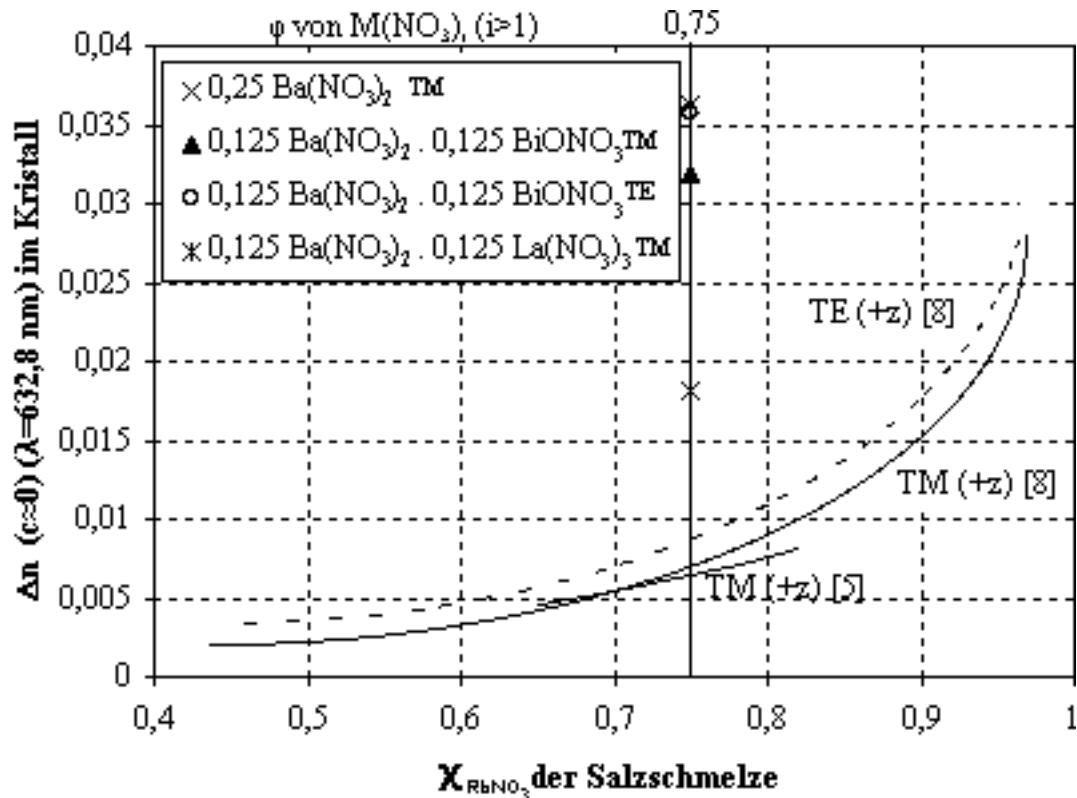
Die oben gemachte Annahme der Volumenkonstanz wurde für einen Kristall, der einem Ionenaustausch mit einer  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze ( $350^\circ\text{C}$ , 4h) unterzogen worden war, nach dem in Kap. 3. 4 beschriebenen Verfahren mit dem Röntgendiffraktometer an der +z-Oberfläche überprüft. Die gefundenen Elementarzellenabmessungen sind nachfolgend mit denen der relaxierten Struktur für  $\gamma_{\text{Rb}}=0,5$  nach Kriegel [35] verglichen (Tab. 18):

	KTP (+z-Oberfläche mit $\gamma_{\text{Rb}}=0,53$ ; $\gamma_{\text{Ba}}=0,17$ ) (TM)	KTP strukturrelaxiert mit $\gamma_{\text{Rb}}=0,5$ ; $\text{Rb}_{0,5}\text{K}_{0,5}(\text{TiO})\text{PO}_4$ [35]
$a_0$ [Å]	$12,834 \pm 0,012$	12,897
$b_0$ [Å]	$6,405 \pm 0,003$	6,439
$c_0$ [Å]	$10,592 \pm 0,002$	10,575
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	870,681	878,188

**Tab. 18:** Elementarzellenabmessungen eines in einer 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Schmelze ausgetauschten KTP-Einkristalls (**350°C, 4h**) sowie der relaxierten KTP-Struktur

Trotz des merklichen Ionenaustausches ( $\gamma_{\text{Rb}}=0,53$ ,  $\gamma_{\text{Ba}}=0,17$ , s. Tab. 15) wird eine nahezu unveränderte KTP-Elementarzellenmetrik festgestellt. Die veränderte chemische Zusammensetzung impliziert das Bestreben zu einer Strukturrelaxation mit Aufweitung in der a-b-Ebene bei weitgehender Konstanz der c-Achse, wodurch in der Austauschschicht Druckspannungen und senkrecht dazu Zugspannungen bedingt werden. Diese Vorstellungen werden durch die oben beschriebenen TE- bzw. TM-Messungen bestätigt. RAIZMANN et al. [61] kommen durch Untersuchung von Rb/K-ausgetauschten KTP-Einkristallen mit Hilfe eines Doppelkristall-Röntgendiffraktometers zu einem analogen Befund.

Die unter Wirkung von mehrfach geladenen Kationen gefundenen Brechzahländerungen sind bei gleichem  $\text{RbNO}_3$ -Gehalt in der Schmelze deutlich höher, als die in [5] und [62] angegebenen, was in Abb. 79 verdeutlicht wird.



**Abb. 79:** Brechzahländerung der z-Oberfläche von KTP-Einkristallen in Abhängigkeit vom  $\text{RbNO}_3$ -Gehalt in der Nitratschmelze  $\chi(\text{RbNO}_3) \cdot \varphi(\text{M}(\text{NO}_3)_i) \cdot 1 - \chi - \varphi(\text{KNO}_3)$ ; Werte bei  $\chi_{\text{RbNO}_3}=0,75$  sind Werte aus eigenen Experimenten mit 75 Mol-%  $\text{RbNO}_3$  und dem in der Legende angegebenen Anteil an anderen Nitraten bei 350 °C, 8 min; die Gehalte der Mischungen in [5] und [8] weisen die Zusammensetzungen  $\chi \text{RbNO}_3 / 1 - \chi - 0,03 \text{KNO}_3 / 0,03 \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  auf



Falls  $\text{Ba}^{2+}$  in den Kristall eindringt, ist die Brechzahl am stärksten erhöht. Dies liegt am stärkeren Einbau von  $\text{Rb}^+$  in den Kristall, der an das Eindringen des  $\text{Ba}^{2+}$  und damit der Vakanzen gekoppelt ist.

## **5.5 Anisotropie der Rb/K-Austauschgeschwindigkeit - Vergleich der Rb/K-Diffusionskoeffizienten in b- und c-Richtung**

### **5.5.1 Vergleich der Rb/K-Diffusionskoeffizienten in b- und c-Richtung**

In diesem Kapitel soll vergleichend das Austauschverhalten an der y-Oberfläche in Bezug zur +z-Oberfläche betrachtet werden. Hierzu werden der Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  und der Rb/K-Diffusionskoeffizient  $D_{\text{Rb/K}}$  in b-Richtung herangezogen.

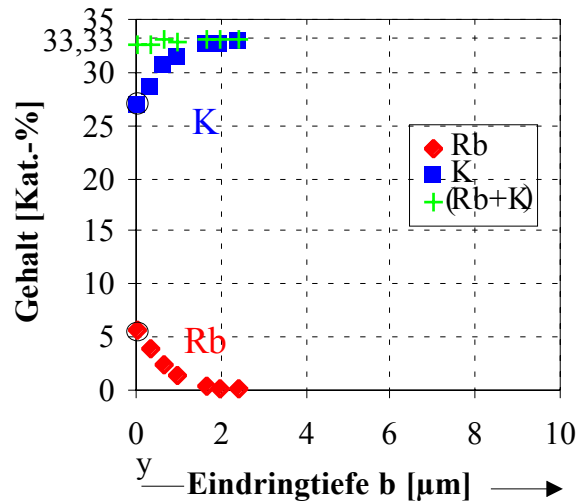
Die aus Leitfähigkeitsuntersuchungen [1], [4] bekannte Anisotropie der K-Leitfähigkeit im KTP ( $\sigma_c/\sigma_a \approx 2000/1$ ) läßt eine starke Anisotropie der Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit in den kristallographischen Raumrichtungen c sowie a und b erwarten.

An allen einem Ionenaustausch unterzogenen KTP-Einkristallen wurden, analog dem Vorgehen in c-Richtung, auch Konzentrationsprofile in b-Richtung aufgenommen. In der y-Oberfläche einiger Einkristalle war nach dem Ionenaustausch keine eindiffundierte Fremdkomponente im Kristall nachweisbar. Dies ist bei den geringen Oberflächenkonzentrationen, die teilweise in z-Flächen gefunden wurden, sowie der erwarteten starken Anisotropie der Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. merklich verminderter Austauschtiefe in den y-Oberflächen, nicht verwunderlich.

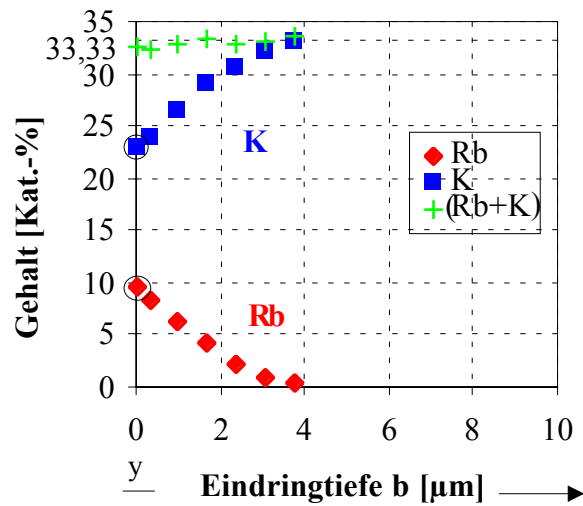
### **5.5.2 RbNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Schmelzen**

#### **5.5.2.1 Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche**

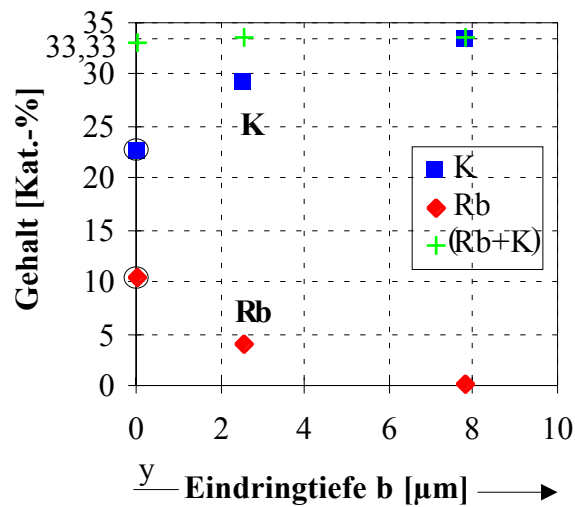
Die Schmelzenzusammensetzung betrug  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ . Die Ergebnisse resultieren aus Austauschuntersuchungen bei  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  sowie  $450^\circ\text{C}$ , wobei die Profilanalyse an der y-Oberfläche (s. Abb. 5) durchgeführt wurde. Die Untersuchungen zeigten, daß bei Austauschzeiten  $t < 16 \text{ h}$  kein Diffusionsprozeß in b-Richtung stattfindet. Erst nach 16 h wurden Austauschtiefen erreicht, die größer als  $2 \mu\text{m}$  waren. Mit zunehmender Temperatur steigt die Diffusionstiefe bis auf etwa  $8 \mu\text{m}$  an. In den Abbn. 80 - 82 sind die gemessenen Konzentrationsprofile für Austauschexperimente mit einer Dauer von 16 h dargestellt.



**Abb. 80:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (350 °C, 16 h), (b-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$



**Abb. 81:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (400 °C, 16 h), (b-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$

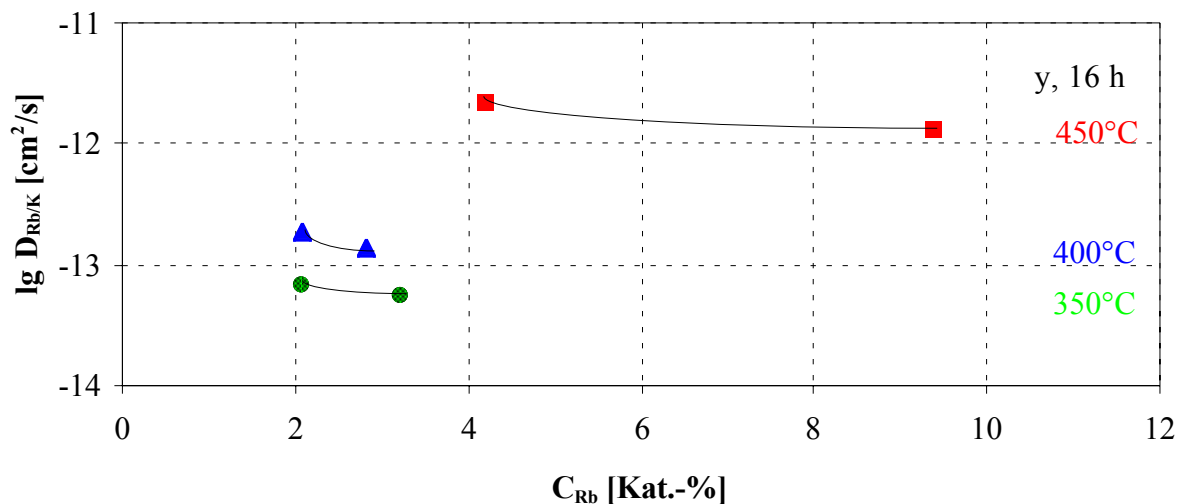


**Abb. 82:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (450 °C, 16 h), (b-Richtung), 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$

Aus den Abbn. 80 - 82 läßt sich ablesen, daß der Rb-Austauschgrad  $\gamma_{\text{Rb}}$  temperaturabhängig ist. Er wächst mit steigender Temperatur, wobei er gegen einen Grenzwert von  $\gamma_{\text{Rb}} \approx 0,3$  strebt, der selbst bei 450 °C nicht überschritten wird. Der Rb-Austauschgrad erreicht nach 16 h an der y-Oberfläche somit etwa die gleiche Größe, wie an der +z-Oberfläche (vgl. Abb. 28, 31, 34).

### 5. 5. 2. 2 Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen

Es wurden in Analogie zur in Kap. 5. 2. 1. 2 beschriebenen Vorgehensweise effektive Rb/K-Diffusionskoeffizienten in b-Richtung ermittelt. Das Fick'sche Verhalten und damit die Zeitunabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten konnte aufgrund der nicht vorhandenen Diffusion bei  $t < 16$  h nicht untersucht werden. Die effektiven Rb/K-Diffusionskoeffizienten, die sich formal für die Austauschzeiten berechnen lassen, sind in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt in Abb. 83 dargestellt.



**Abb. 83:** Rb/K-Diffusionskoeffizient der y-Oberfläche in Abhängigkeit vom Rb-Gehalt im KTP (16 h); berechnet nach Boltzmann und Matano

Die sich ergebenden formalen effektiven Rb/K-Diffusionskoeffizienten zeigen eine Verstärkung der Diffusion in b-Richtung mit wachsender Temperatur, was dem Verhalten in c-Richtung entspricht.

Aus dem Vergleich der Rb/K-Diffusionskoeffizienten von +z- und y-Oberfläche ergibt sich die Anisotropie  $D(c,+z)/D(b,y)$ , wobei zu beachten ist, daß  $D(b,y)$  nur ein formaler effektiver Diffusionskoeffizient ist. Die Werte der Anisotropie sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

	350 °C	400 °C	450 °C
16 h	795	845	1540

**Tab. 19:** Anisotropie der Rb/K-Diffusionskoeffizienten  $D(c,+z)/D(b,y)$  für verschiedene Austauschzeiten und Austauschtemperaturen; 75  $\text{RbNO}_3 \cdot 25 \text{KNO}_3$

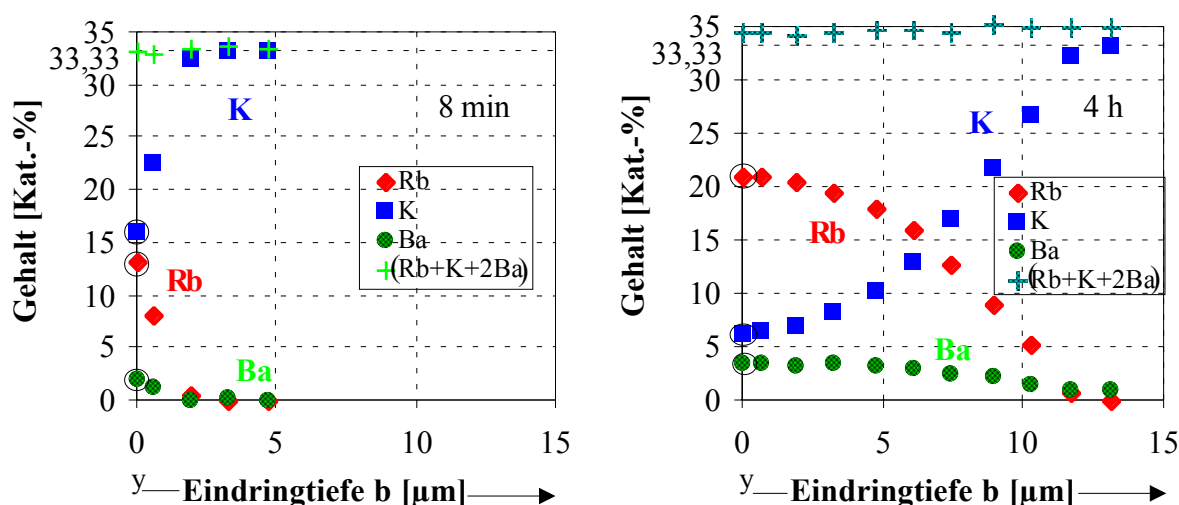
Infolge des größeren Fehlers der Rb/K-Diffusionskoeffizienten in b-Richtung kann von einem Anisotropieverhältnis von mindestens  $D(c,+z)/D(b,y) \approx 1000$  für  $t = 16$  h ausgegangen werden. Die Richtungsabhängigkeit der Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit korreliert demzufolge mit der aus den

K-Leitfähigkeitsmessungen und belegt die durch die KTP-Struktur realisierte extreme Anisotropie der Rb/K-Gegendiffusion unter Ionenaustauschbedingungen.

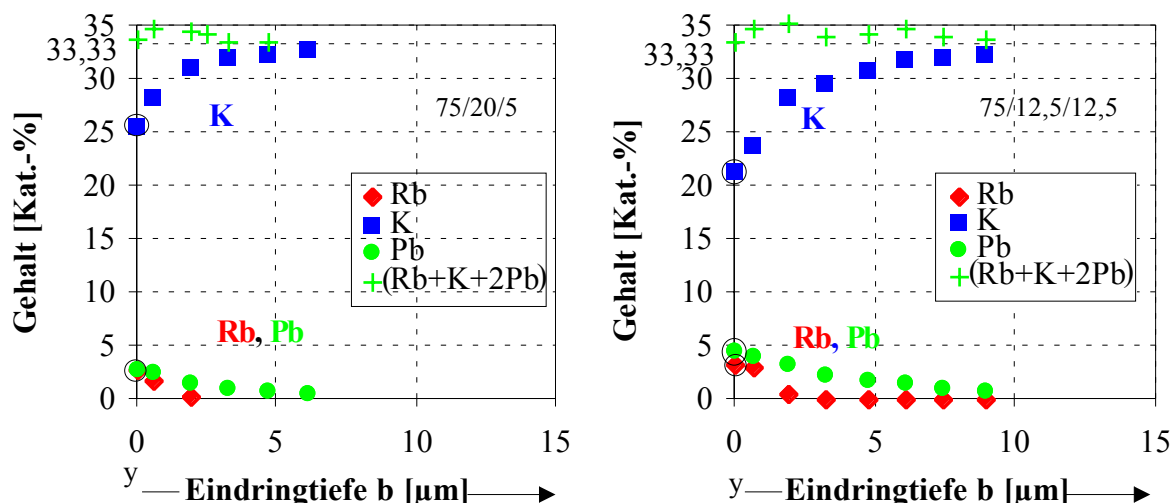
### 5.5.3 Einfluß mehrfach geladener Kationen auf das Rb/K-Austauschverhalten der y-Oberflächen

#### 5.5.3.1 Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche

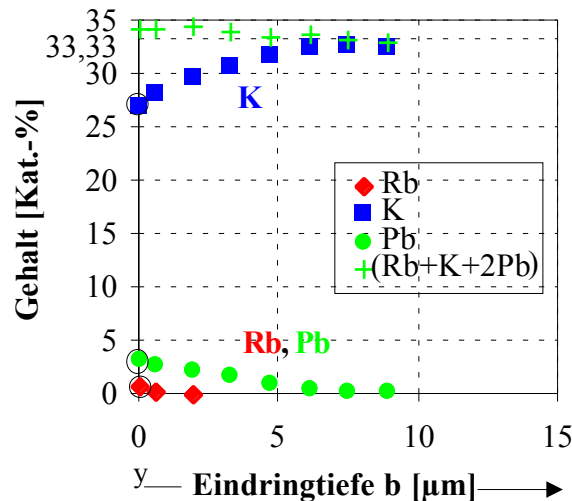
Durch mehrfach geladene Kationen in der Nitratschmelze wird auf den z-Oberflächen der Austauschgrad und in c-Richtung die Rb/K-Gegendiffusion wesentlich beeinflusst. Zu klären ist, wie sich ein mehrfach geladenes Kation in der Nitratschmelze auf den Austauschgrad an der y-Oberfläche und die Rb/K-Gegendiffusion in b-Richtung auswirkt. Die gemessenen Konzentrationsprofile sind in den Abbn. 84 - 86 dargestellt.



**Abb. 84:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350\text{ °C}$ , **8 min** bzw. **4 h**), (b-Richtung);  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$



**Abb. 85:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350\text{ °C}$ , **8 min**), (b-Richtung);  $75\text{ RbNO}_3 \cdot [(20\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 5\text{ Pb(NO}_3)_2)]$  bzw.  $[12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2]$



**Abb. 86:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Pb}^{2+}$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ ), (b-Richtung);  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$

Bei Experimenten ( $350^\circ\text{C}$ ,  $8\text{ min}$ ) mit

$75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ La(NO}_3)_3$

$75\text{ RbNO}_3 \cdot 22,5\text{ KNO}_3 \cdot 2,5\text{ Ba(NO}_3)_2$

$75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ La(NO}_3)_3$

$75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ BiONO}_3$  sowie

$100\text{ RbNO}_3$

war keine eindiffundierte Fremdkomponente in der y-Oberfläche des KTP-Einkristalls nachweisbar. Dieses Ergebnis ist für die Schmelzen mit  $\text{Ba(NO}_3)_2$  insofern bemerkenswert, als bei allen anderen Experimenten, bei denen  $\text{Ba(NO}_3)_2$  in der Schmelze enthalten ist, an den y-Oberflächen immer ähnliche Austauschgrade wie an den z-Oberflächen realisiert wurden.

Bei Experimenten mit einer Mischung aus  $75\text{ RbNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2\text{-Pb(NO}_3)_2$  (s. Abb. 85) dringt  $\text{Pb}^{2+}$  in den Kristall ein,  $\text{Ba}^{2+}$  hingegen nicht. Desweiteren wird das  $\text{Pb}^{2+}$  vom Kristall sogar gegenüber dem  $\text{Rb}^+$  bevorzugt, was sich in seinem höheren Austauschgrad widerspiegelt.

Bei  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ KNO}_3 \cdot 12,5\text{ Pb(NO}_3)_2$ -Schmelzen (s. Abb. 86) ist der Rb-Austauschgrad an der y-Oberfläche deutlich niedriger als an den z-Oberflächen.

$75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelzen führen an der y-Oberfläche im Vergleich zur z-Oberfläche zu geringfügig geringeren Rb-Austauschgraden.

Wahrscheinlich spielt für die Einstellung des Austauschgleichgewichtes in den  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$ - bzw.  $75\text{ RbNO}_3\text{-Ba(NO}_3)_2\text{-Pb(NO}_3)_2$ -Schmelzen das  $\text{Ba}^{2+}$  die maßgebliche Rolle. In den Mischungen aus  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ La(NO}_3)_3$  bzw.  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ BiONO}_3$  wird der Einfluß des  $\text{Ba}^{2+}$  durch das dreiwertige Kation unterdrückt. Das Nichteindringen der Fremdkomponente  $\text{Rb}^+$  deutet auf eine sehr geringe K-Beweglichkeit in b-Richtung hin.

### 5. 5. 3. 2 Kinetik der Gegendiffusion im Kristallvolumen

Um die Wirkung mehrfach geladener Kationen auf die Anisotropie der Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit zu beschreiben, wurden die Konzentrationsprofile in b-Richtung ohne Prüfung auf

Fick'sches Verhalten, formal ausgewertet und effektive Rb/K-Diffusionskoeffizienten berechnet. Diese liegen schon bei Austauschzeiten von 8 min zwischen  $1,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $C_{\text{Rb}} < 3 \text{ Kat.-%}$ ) und  $4,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $C_{\text{Rb}} > 10 \text{ Kat.-%}$ ) und sind deutlich größer als die bei Verwendung von  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$ -Schmelzen (vgl. Abb. 83) bei einer Austauschzeit von 16 h erzielten.

Für Fälle, bei denen  $\text{Rb}^+$  nicht in signifikanten Mengen im Kristall gefunden wurde, läßt sich ein maximaler Rb/K-Diffusionskoeffizient für die b-Richtung nur abschätzen. Dieser sollte einen Wert von etwa  $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  nicht übersteigen.

Daraus resultieren Werte für die Anisotropie der Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit, die im Falle von Mischungen aus  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ BiONO}_3$  bzw.  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ La(NO}_3)_3$  bei mindestens  $D(c,+z)/D(b,y) \approx 2000/1$  liegen.

Die Anisotropiewerte sind in Tab. 20 für alle Mischungen mit mehrfach geladenen Kationen zusammengestellt.

Nitratschmelze ( $\vartheta = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , $t = 8 \text{ min}$ )	$D(c,+z)/D(b,y)$
$75 \text{ Mol-}\% \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ Pb(NO}_3)_2$	60
$75 \text{ Mol-}\% \text{ RbNO}_3 \cdot 20 \text{ Mol-}\% \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 5 \text{ Mol-}\% \text{ Pb(NO}_3)_2$	110
$75 \text{ Mol-}\% \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ KNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ Pb(NO}_3)_2$	255
$75 \text{ Mol-}\% \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Mol-}\% \text{ Ba(NO}_3)_2$	45
$75 \text{ Mol-}\% \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ BiONO}_3$	2000
$75 \text{ Mol-}\% \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ Mol-}\% \text{ La(NO}_3)_3$	2000

**Tab. 20:** Anisotropie der Diffusionskoeffizienten  $D(c,+z)/D(b,y)$  bei Verwendung von Nitratschmelzen mit mehrfach geladenen Kationen

Die höchste Anisotropie und der höchste Austauschgrad werden bei  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 12,5 \text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5 \text{ BiONO}_3$ -Schmelzen erzielt, weshalb diese für die Erzeugung integriert-optischer Bauelemente am besten geeignet zu sein scheinen. Ein weiterer Vorteil, der darin besteht, daß sich die +z- und die -z-Oberflächen hinsichtlich Austauschgleichgewicht und Rb/K-Diffusionskoeffizienten gleich verhalten, soll nicht unerwähnt bleiben. Es könnte aus technologischer Sicht bei Verwendung dieser Nitratschmelze auf die Bestimmung der polaren Oberflächen verzichtet bzw. beide Flächen zur Strukturierung benutzt werden.

## 6. Realisierung eines optischen Gitters

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand neben der Klärung des Grundprozesses der Diffusion im KTP sowie der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Nitratschmelze und Kristall auch darin, unter Kenntnis des Rb/K-Austauschverhaltens bei hinreichender Anisotropie der Diffusionskoeffizienten

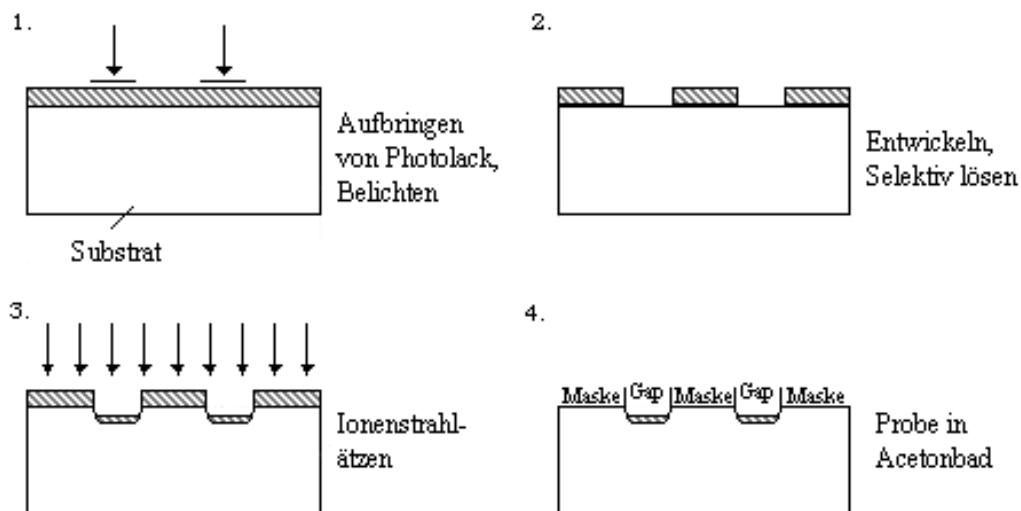
- die Realisierbarkeit tiefer und zugleich schlanker Strukturen durch Rb/K-Austausch ohne elektrische Zusatzfelder über eine sequentiell maskierte z-Oberfläche
- die Wirksamkeit einer solchen Struktur als optisches Gitter

c) den Einfluß von mikrostrukturierten Masken auf den Ionenaustausch insbesondere auf die Anisotropie und auf die durch eindiffundierende Kationen hoher Polarisierbarkeit erzeugbare Brechzahlverteilung

zu prüfen.

Um optische Phasengitter zu realisieren, wurden auf der +z-Oberfläche eines KTP-Einkristalls verschiedene Gittermaskenstrukturen aufgebracht. Die verschiedenen Versuchsgitter wurden erzeugt, um die minimalen Strukturbreiten festzustellen, die durch einen Ionenaustausch noch im Material abgebildet werden können, ohne das durch laterale Diffusionsprozesse die Strukturen ineinander übergehen.

Die einzelnen technologischen Schritte zur Maskenherstellung sind in Abb. 87 gezeigt.

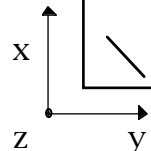


**Abb. 87:** Technologie zur Herstellung eines optischen Phasengitters

Schritt 1 umfaßt das Aufbringen des Photolackes und das Belichten durch eine Schablone, die mit Hilfe der Zeiss-Belichtungsanlage ZBA 23H hergestellt wurde, im Kontaktverfahren. Im 2. Schritt wird der belichtete Photolack entwickelt und selektiv gelöst. Im 3. Schritt werden die freiliegenden, nicht auszutauschenden Kristalloberflächenbereiche vermittle eines Ionenstrahls amorphisiert und einige Nanometer abgetragen. Der 4. Schritt ist notwendig, um den restlichen Photolack von der Probe abzulösen. In Abb. 87 sind nach dem 4. Behandlungsschritt zwei amorphisierte Oberflächenbereiche, die Maskenbereiche, dunkel dargestellt, über die kein Ionenaustausch stattfinden kann. Desweiteren entsteht der Bereich, wo die Brechzahlerhöhung vermittle Rb/K-Austausch realisiert werden soll.

Das Ionenstrahlätzen erfolgte mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen unter den Bedingungen:  $E=500 \text{ eV}$ ,  $j_s=410 \text{ } \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $t=1,5 \text{ min}$ .

Die Anordnung der verschiedenen Gittermasken auf dem Kristallsubstrat ( $5 \times 10 \text{ mm}^2$ ) ist in Abb. 88 dargestellt. G bezeichnet die Gittermaske, die nachfolgende Ziffer die Gapbreite in  $\mu\text{m}$  gefolgt von der Gesamtbreite von Gap und Maske in  $\mu\text{m}$ .



			G05/4	G1/8	G3/24	G10/20	G <sub>x</sub> 10/20
	G1/50	G5/50	G05/2	G1/4	G3/12	G6/24	G <sub>x</sub> 6/24
			G05/1	G1/2	G3/6	G6/12	G <sub>x</sub> 6/12

Bezeichnung	Richtung	Fläche [mm <sup>2</sup> ]	Gap [μm]	Gap+Maske [μm]	Gap+Maske [μm]	Gap+Maske [μm]
G05/1, G05/2, G05/4	y	1 x 1	0,5	1	2	4
G1/2, G1/4, G1/8	y	1 x 1	1	2	4	8
G3/6, G3/12, G3/24	y	1 x 1	3	6	12	24
G6/12, G6/24	y	1 x 1	6	12	24	
G10/20	y	1 x 1	10	20		
G <sub>x</sub> 6/12, G <sub>x</sub> 6/24	x	1 x 1	6	12	24	
G <sub>x</sub> 10/20	x	1 x 1	10	20		
G1/50	y	3 x 0,5	1	50		
G5/50	y	3 x 0,5	5	50		
Leer	y	3 x 2	leer			

**Abb. 88:** Durch Ionenstrahlätzen hergestellte Gittermasken; die angegebenen Richtungen stellen die Richtung der Periodizität der Gitter dar (y:  $\left| \begin{array}{c} | \\ | \end{array} \right|$ ; x:  $\Rightarrow$ )

Vor dem Ionenaustausch wurden im Bereich der vier Gittermasken G1/8, G1/4, G3/24 und G3/12 jeweils an vier statistisch ausgewählten Flächen, deren Größe jeweils  $15 \mu\text{m} \cdot 10 \mu\text{m}$  betrug, die mittleren Rauigkeiten der Kristalloberfläche gemessen. Es ergaben sich die in Tab. 21 angegebenen RMS-Werte. Zum Vergleich sei hier noch einmal auf den RMS-Wert des unausgetauschten KTP verwiesen (s. Tab. 10).

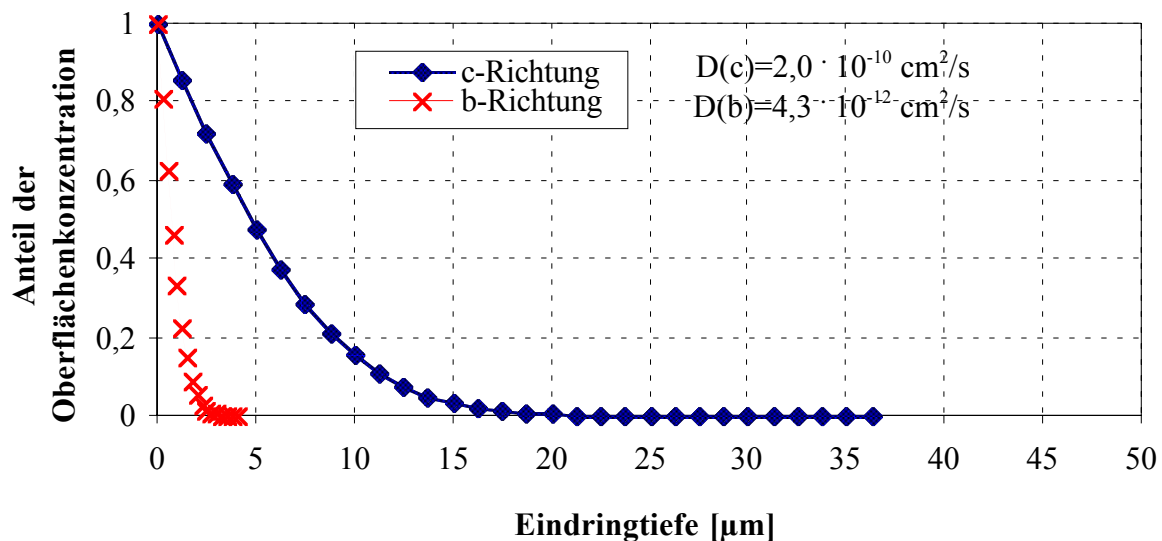
RMS [nm] - ionenstrahlgeätzter Bereich				
Meßfläche	G1/8	G3/24	G1/4	G3/12
1	2,21	3,45	2,15	1,98
2	1,65	1,68	1,75	2,11
3	1,59	1,65	2,46	1,81
4	1,59	1,72	1,77	1,86
Mittelwert	1,76	2,13	2,03	1,94
Standardabweichung	0,30	0,88	0,34	0,13

**Tab. 21:** RMS-Werte ausgewählter Gittermasken vor dem Ionenaustausch, gemessen mit dem AFM; Fläche  $15 \mu\text{m} \cdot 10 \mu\text{m}$

Die Brechzahlverteilungen in der erzeugten mikrooptischen Struktur hängen u. a. von der exakten Einstellung der Ionenaustauschbedingungen ab. Aufgrund der erzielten Rb-Austauschgrade war es nötig, möglichst Bedingungen zu wählen, die zu einer Minimierung der mechanischen Spannungen

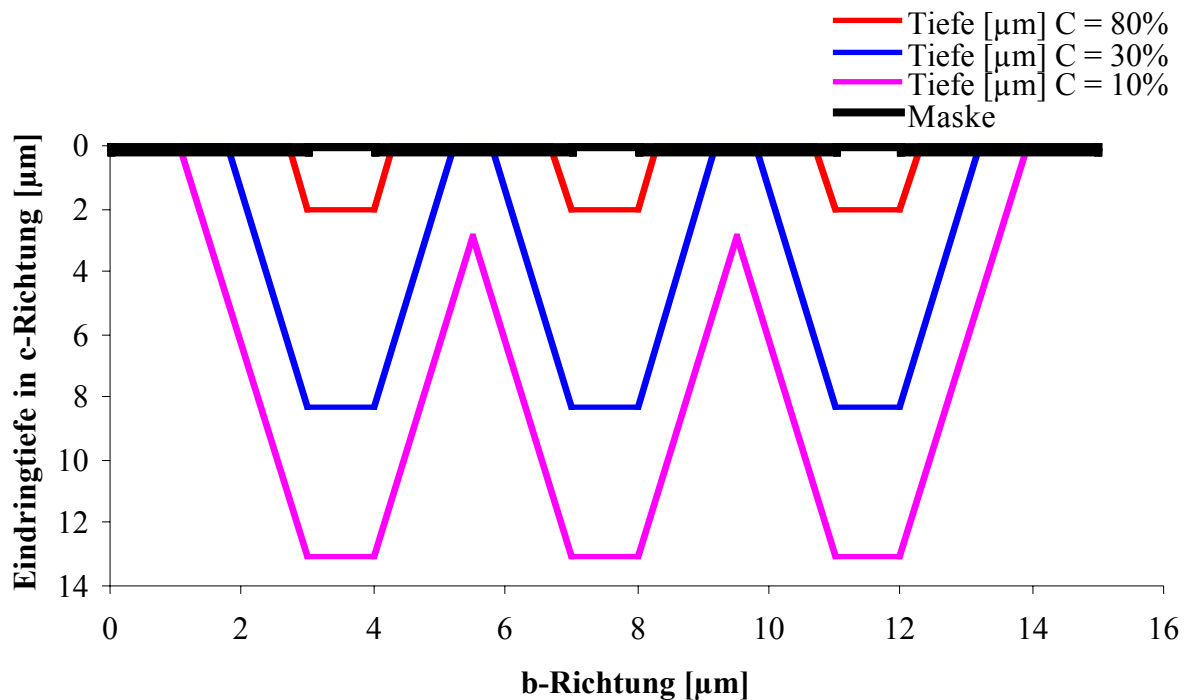


im strukturierten Kristallsubstrat führen. Da der Rb-Austauschgrad bei Verwendung einer  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze ( $350^\circ\text{C}$ , 8 min) schon sehr hoch war, sollte bei einer niedrigeren Temperatur ausgetauscht werden. Die Austauschzeit wurde in Anbetracht der vorgesehenen niedrigeren Temperatur höher gewählt, um eine merkliche Eindringtiefe zu erreichen. Hierbei wurde das Ergebnis genutzt, daß der Einfluß der Temperatur auf die Eindringtiefe größer ist, als der der Austauschzeit. Aus diesen Gründen wurde ein KTP-Einkristall einem Ionenaustausch mit einer  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze ( $300^\circ\text{C}$ , 20 min) unterzogen. Für diese Austauschbedingungen ist das theoretisch zu erwartende Diffusionsprofil (normiert) in c- und b-Richtung in Abb. 89 dargestellt. Der Rb/K-Diffusionskoeffizient in c-Richtung wurde aus der Aktivierungsenergie der Diffusion und dem präexponentiellen Faktor  $D_0$  (Arrhenius-Diagramm) berechnet. Der Rb/K-Diffusionskoeffizient in b-Richtung  $D(b,y)$  wurde aus der für  $350^\circ\text{C}$  bekannten Anisotropie der Diffusionskoeffizienten ( $D(c,+z)/D(b,y) \approx 45$ ) (s. Tab. 20) bestimmt, wobei angenommen wurde, daß sich die Anisotropie nicht mit der Temperatur ändert.



**Abb. 89:** Theoretisch zu erwartendes relatives Konzentrationsprofil - berechnet für die Austauschbedingungen  $300^\circ\text{C}$ , 20 min (Gittermaske G1/4)

Die mit der Gittermaske G1/4 zu erwartenden normierten Rb-Konzentrationsprofile zeigt Abb. 90.



**Abb. 90:** Erwartete Rb-Konzentrationsverteilung bezogen auf den +z-Oberflächenwert (=100 %) unter Verwendung der Gittermaske G1/4

Der Kristall war nach dem Ionenaustausch optisch ebenso klar, wie vor dem Ionenaustausch, was darauf hindeutet, daß keine drastischen Änderungen der Rauigkeiten bzw. Mikrorißbildungen aufgetreten sind. Um dies zu prüfen wurden Rauigkeitsmessungen an den gleichen Gittern wie vor dem Austausch mit dem AFM durchgeführt. Die RMS-Werte sind in Tab. 22 dargestellt.

RMS [nm] - ionenstrahlgeätzter Bereich				
Meßfläche	G1/8	G3/24	G1/4	G3/12
1	2,70	3,76	3,48	2,92
2	4,03	4,01	2,43	2,78
3	4,14	2,55	2,31	3,25
4	2,79	2,84	2,96	2,99
Mittelwert	3,42	3,29	2,80	2,99
Standardabweichung	0,78	0,70	0,53	0,20

**Tab. 22:** RMS-Werte ausgewählter Gitter nach dem Ionenaustausch, gemessen mit dem AFM; Fläche 15  $\mu\text{m}$  · 10  $\mu\text{m}$

Es ergeben sich nach dem Ionenaustausch leicht vergrößerte RMS-Werte. In den Abbn. 91 - 93 sind die vier ausgewählten Gittermasken dargestellt. Die Höhenunterschiede zwischen der amorphisierten Maske und dem nicht ionenstrahlgeätzten Bereich betrugen vor dem Austausch etwa 20 nm und nach dem Austausch etwa 30 nm.

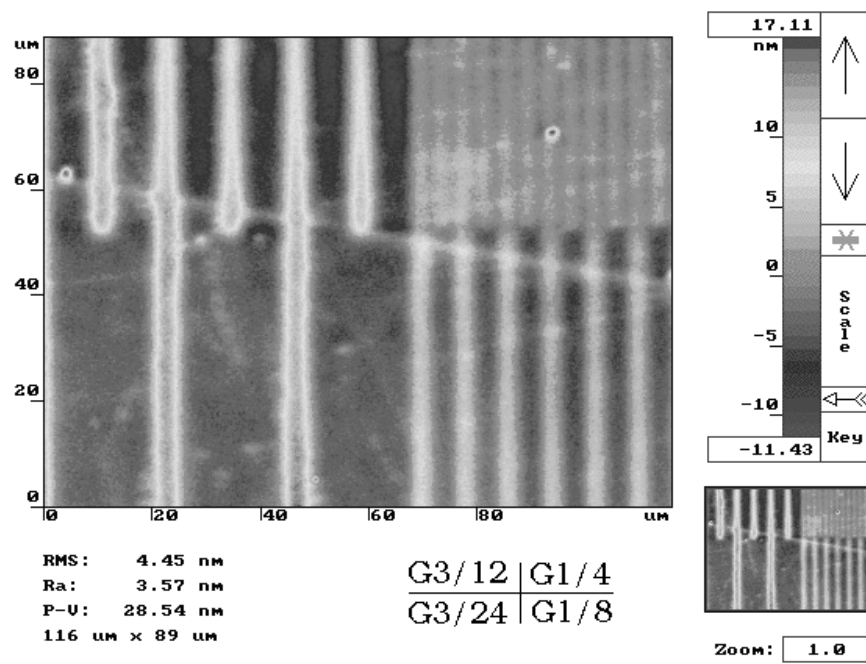


Abb. 91: Interferenzmikroskopaufnahme der Gittermasken G1/8, G3/24, G1/4, G3/12

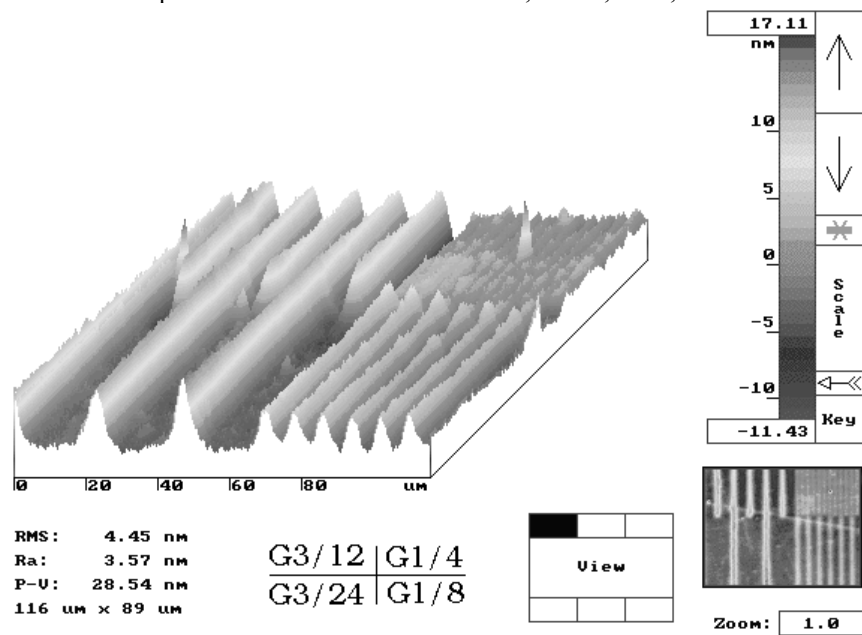
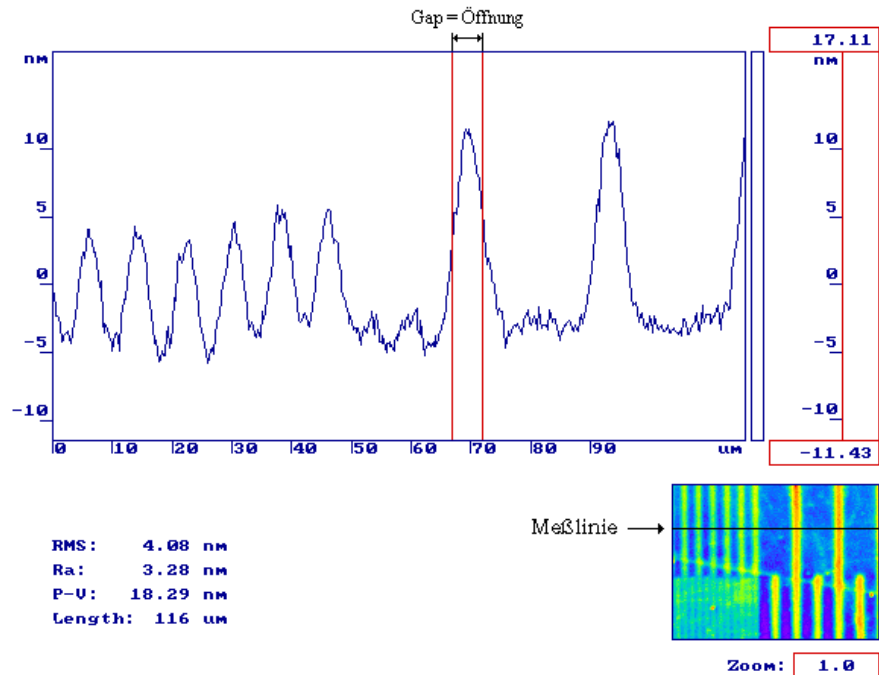


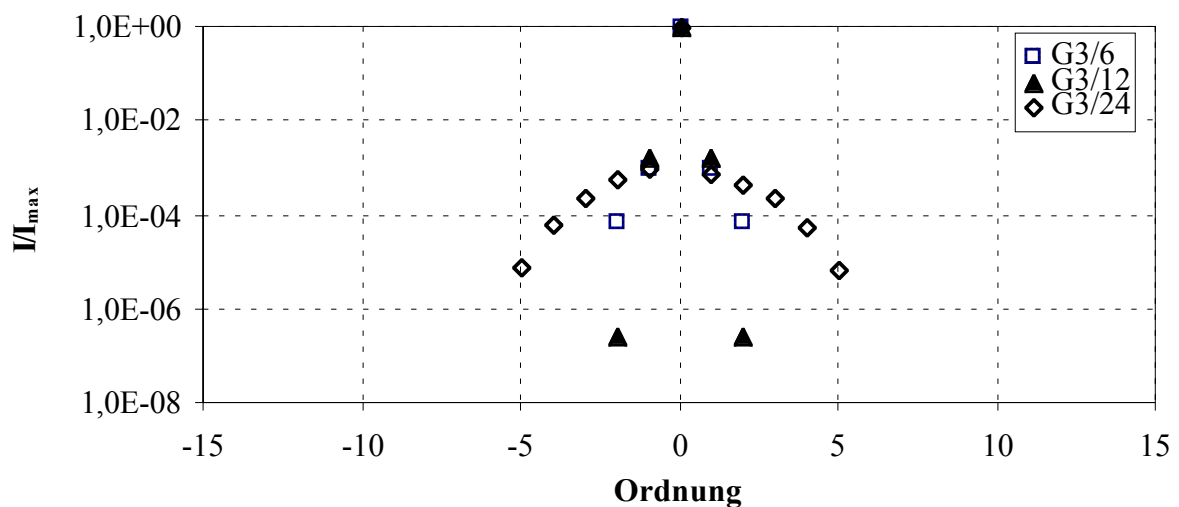
Abb. 92: Interferenzmikroskopaufnahme der Gittermasken G1/8, G3/24, G1/4, G3/12



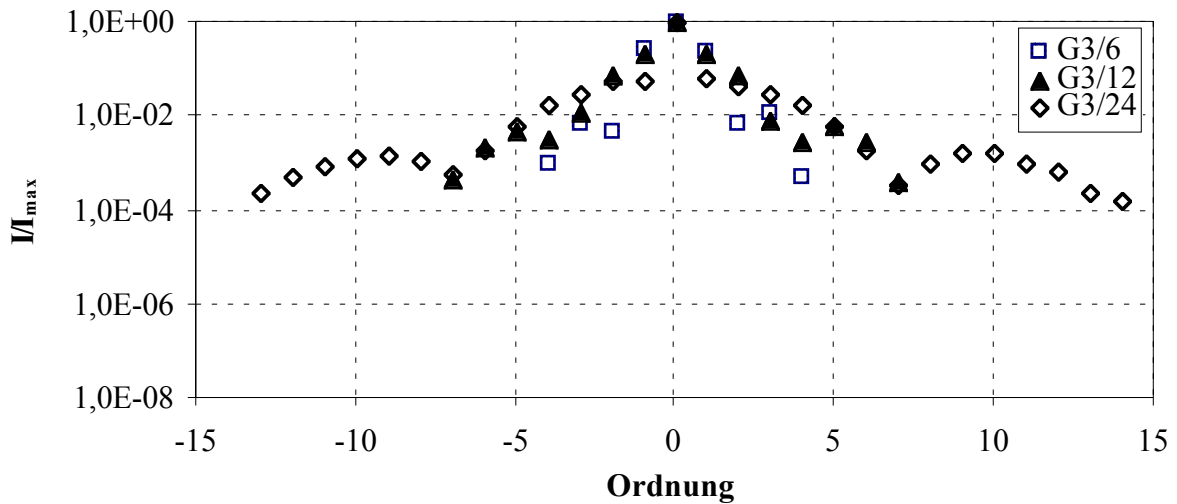
**Abb. 93:** Interferenzmikroskopaufnahme der Gittermasken G1/8, G3/24

Die in Abb. 92 auf der durch Ionenstrahlätzen maskierten KTP-Oberfläche deutlich werdenden Höhenunterschiede, die im Maskenbereich Vertiefungen entsprechen, sind Folgen eines Abtrags von KTP-Material, sowie einer Amorphisierung der Kristallstruktur beim Ionenstrahlätzen (Maskierungstechnologie - s. Abb. 87) und betragen etwa 10 - 15 nm (s. Abb. 93). Diese Höhenunterschiede wurden sowohl mit dem Interferenzmikroskop als auch mit dem AFM gemessen. Der ionenstrahlgeätzte Bereich liegt etwa um  $\Delta h \approx 2 - 15$  nm (je nach Gittermaske) tiefer als die restliche Kristalloberfläche.

Vor und nach dem Ionenaustausch wurden mit der Gittermaske bzw. dem optischen Gitter Beugungsuntersuchungen durchgeführt. Die sich ergebenden Intensitätsverteilungen sind in Abb. 94 und 95 dargestellt.



**Abb. 94:** Beugungsintensitäten an ausgewählten Gittermasken vor dem Ionenaustausch

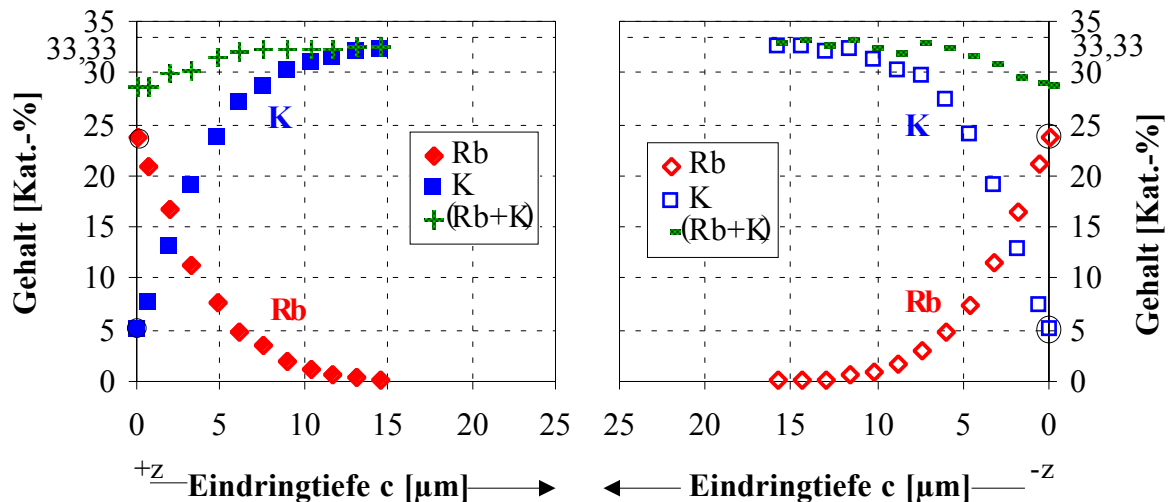


**Abb. 95:** Beugungsintensitäten an ausgewählten optischen Gittern nach dem Ionenaustausch

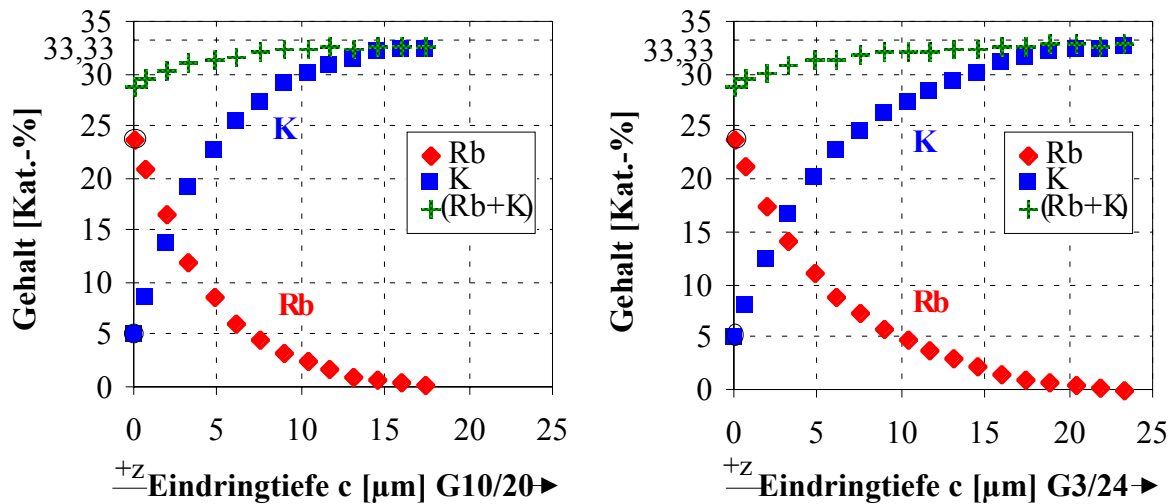
Die Gesamtintensität aller beobachteten Beugungsordnungen ist nach dem Austausch größer als vor dem Austausch. Sie betrug vor dem Austausch an allen Gittern  $I \approx 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ W}$  und nach dem Austausch  $I \approx 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ W}$ . Die optische Durchlässigkeit ist somit in den ionenausgetauschten Substratbereichen größer. Dies ist möglicherweise durch ein Ausheilen des Kristalls beim Ionenaustausch und einer demzufolge geringeren Streuung erklärbar.

Die Gitterkonstanten wurden vor und nach dem Austausch vermessen. Es ergeben sich nach dem Austausch im Mittel um  $2,6 \pm 0,3 \%$  höhere Gitterkonstanten als vor dem Austausch.

Die mit der Mikrosonde gemessenen Konzentrationsprofile sind für unstrukturierte sowie strukturierte Bereiche exemplarisch in Abb. 96 und 97 dargestellt.



**Abb. 96:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch (300 °C, 20 min), unstrukturierter Bereich (c-Richtung),  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$

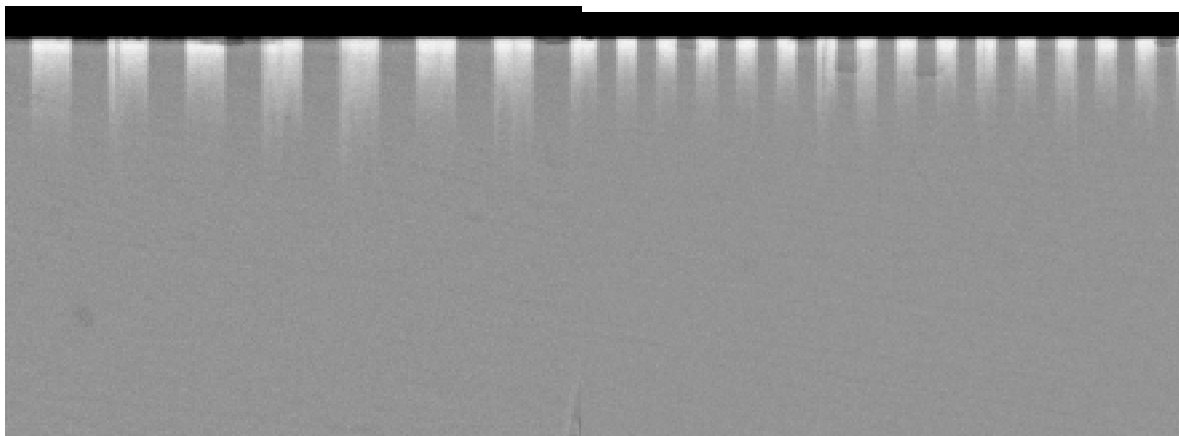


**Abb. 97:** Gehalt an  $\text{Rb}^+$  und  $\text{K}^+$  im KTP-Einkristall in Abhängigkeit von der Eindringtiefe nach einem Ionenaustausch ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ min}$ ), im Gapbereich der Strukturen G10/20 und G3/24 (c-Richtung),  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$

Deutlich wird aus diesen Abbildungen, daß sich etwa ein Rb-Austauschgrad von  $\gamma_{\text{Rb}}=0,75$  einstellt, unabhängig davon, ob die +z-Oberfläche strukturiert war (Messung im Gapbereich) oder nicht. Dies zeigt, daß auch eventuell noch auf der Kristalloberfläche vorhandener Lack den Rb/K-Ionenaustausch nicht blockiert.

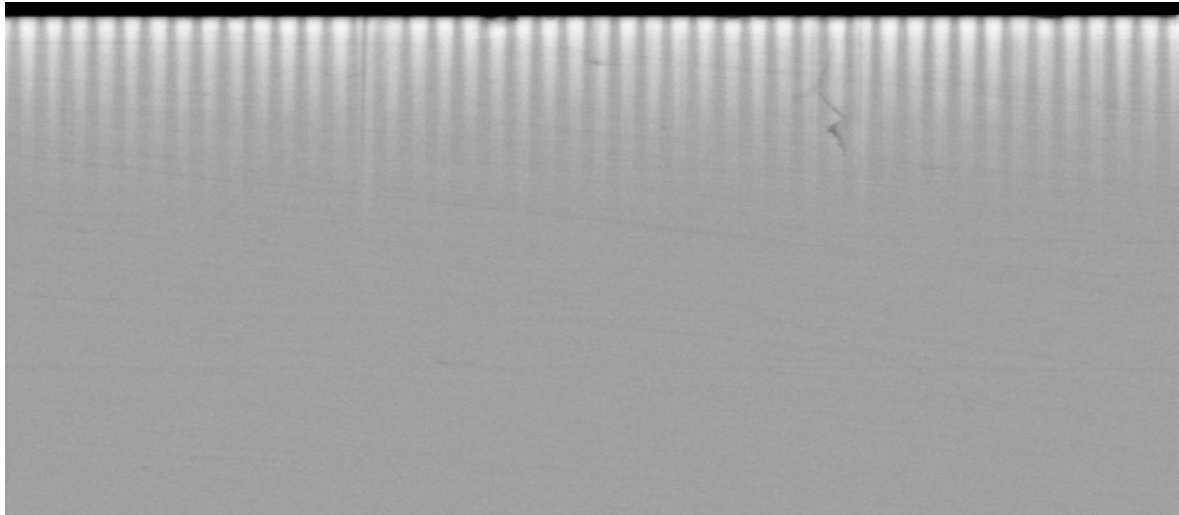
Obwohl die Halbwertstiefe der Rb-Konzentrationsprofile einheitlich zu etwa  $3\text{ }\mu\text{m}$  gefunden wird (erwartet wurden etwa  $5\text{ }\mu\text{m}$ , s. Abb. 89), ist die Eindringtiefe dieser Fremdkomponente in den geätzten Gebieten höher als in den ungeätzten. Dies könnte durch die Unterdrückung der Diffusion in andere Richtungen als die c-Richtung hervorgerufen worden sein.

Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der Rb-Verteilung einzelner Gitterbereiche in bzw. auf der Schnittfläche des Einkristalls sind in den Abbn. 98 - 100 dargestellt. Die obere Bildkante stellt den ausgetauschten Bereich der +z-Oberfläche dar. Deutlich wird in diesen Aufnahmen die Übereinstimmung der experimentellen Gitterkonstanten mit den maskenseitigen Vorgaben.



**Abb. 98:** REM-Aufnahme einer Schnittfläche, Rb-Verteilung (Gitter G6/12)

**Abb. 99:** REM-Aufnahme einer Schnittfläche, Rb-Verteilung (Gitter G3/6)



**Abb. 100:** REM - Aufnahme einer Schnittfläche, Rb-Verteilung (Gitter G1/2)

Die Abbn. 98 - 100 der Schnittfläche (Ebene b - c) demonstrieren anhand der tiefen sowie schmalen Zonen des eindiffundierten Rubidiums die Anisotropie der Rb/K-Austauschgeschwindigkeiten. Das Verhältnis der Diffusionstiefen entlang der unterschiedlichen kristallographischen Richtungen übersteigt mit  $d(c)/d(b) \approx 22/1$  den Wert von  $d(c)/d(b) \approx 8/1$ , der nach Auswertung der Experimente mit unstrukturierten Kristallen erwartet worden war. Mit dem in (26) beschriebenen Zusammenhang zwischen den Diffusionstiefen  $d_D$  und den Rb/K-Diffusionskoeffizienten

$$\frac{d_D(c)}{d_D(b)} = \sqrt{\frac{D_{Rb/K}(c)}{D_{Rb/K}(b)}} \quad (26)$$

resultiert mit dem Befund  $D_{Rb/K}(c)/D_{Rb/K}(b) \approx 500/1$ , daß auch im Falle des Rb/K-Austauschs im mikrostrukturierten KTP-Einkristall eine extreme Anisotropie der Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit bzw. des Rb/K-Diffusionskoeffizienten nachgewiesen und genutzt werden kann.

## 7. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung des Rb/K-Ionenaustausches in  $\text{K}(\text{TiO})\text{PO}_4$ -Einkristallen (Kaliumtitanylphosphat, kurz „KTP“), deren Struktur durch eine helixartige Anordnung von K-Ionen in c-Richtung gekennzeichnet ist, die für den Kationenaustausch eine erhöhte Geschwindigkeit in dieser Richtung erwarten läßt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Einstellung des Austauschgleichgewichtes an den Kristalloberflächen (+z, -z und y) des piezoelektrischen KTP sowie die Gegendiffusion der Kationen im Kristallvolumen gelegt. Darüber hinaus war die Bestimmung der Anisotropie der Ionenaustauschgeschwindigkeit für die Erzeugung mikrooptischer Strukturen von großem Interesse. Unter den resultierenden optimalen Austauschbedingungen erfolgte eine Herstellung optischer Phasengitter mit verschiedenen Gitterkonstanten.

Mit Hilfe impedanzspektroskopischer Messungen konnte gezeigt werden, daß die eingesetzten KTP-Einkristalle, trotz nachgewiesener gleicher chemischer Nominalzusammensetzung herstellungsbedingt unterschiedliche Ionenleitfähigkeiten aufweisen. Diese Unterschiede des Ausgangsmaterials wurden bei den experimentellen Untersuchungen durch Einteilen in zwei Kristallgruppen (A und B) berücksichtigt. Bei 400 °C liegen die Ionenleitfähigkeiten in der Kristallgruppe A bei  $6,3 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$  (niedrige Ionenleitfähigkeit) und in der Kristallgruppe B bei  $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  (hohe Ionenleitfähigkeit). Offensichtlich sind kleinste Defizite an Kaliumoxid und resultierende strukturelle Defekte hierfür verantwortlich.

Die Austauschexperimente wurden im Temperaturbereich von 300 bis 450 °C durchgeführt, wobei die Begrenzung zu tieferen Temperaturen durch die Schmelzpunkte der Nitratre und zu höheren Temperaturen durch die auftretende Korrosion der Einkristalle bedingt war. Der Rb/K-Ionenaustausch wurde für die Zusammensetzung  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$  unter extremer Variation der Zeit (8 min - 16 h) untersucht. Mit Nitratschmelzen, die mehrfach geladene Kationen enthielten, wurden Ionenaustauschexperimente bei 350 °C und Austauschzeiten von 8 min durchgeführt. Die aus den Ionenaustauschen resultierenden Konzentrationsprofile wurden mit einer Mikrosonde aufgenommen und nach der Methode von Boltzmann und Matano, ausgewertet.

Bei den Experimenten mit  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ KNO}_3$  ist das Austauschgleichgewicht an der Kristalloberfläche erst nach Austauschzeiten von 4 h eingestellt. Bemerkenswert ist, daß sich das Gleichgewicht selbst bei großen Austauschzeiten ( $\geq 4 \text{ h}$ ) in allen Versuchen nur an der +z-Oberfläche einstellt, wobei die maximalen Austauschgrade bei etwa 0,3 lagen ( $\text{K}_{0,7}\text{Rb}_{0,3}(\text{TiO})\text{PO}_4$ ). Nach Austauschzeiten von 4 - 16 h liegt der Rb/K-Diffusionskoeffizient zwischen  $4,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  (350 °C) und  $8,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  (450 °C). Bei Betrachtung des Energieaufwandes anhand der gemessenen Aktivierungsenergien fällt auf, daß dieser für den Rb/K-Austausch im Vergleich zum K/K-Austausch etwa um den Faktor 3 höher ist.

Der Zusatz von mehrfach geladenen Kationen ( $\text{M}^{2+}$ ,  $\text{M}^{3+}$ ) zur Schmelze führt zu einer beschleunigten Einstellung des Austauschgleichgewichtes schon nach 8 min mit i. allg. deutlich höheren Austauschgraden als ohne diese höherwertigen Kationen.



Ein deutlicher Unterschied im Verhalten des KTP-Einkristalls gegenüber zweiwertigen bzw. dreiwertigen Kationen konnte gefunden werden. Die Kationen  $M^{2+}$  ( $Ba^{2+}$  und  $Pb^{2+}$ ), die in dieser Arbeit zur Schmelze zugesetzt wurden, waren nach dem Ionenaustausch im Kristall nachweisbar. Die Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit wird drastisch etwa um den Faktor 100 erhöht.

Diese Wirkung wird durch das nachgewiesene gleichzeitige Eindringen der höherwertigen Ionen und der an sie „gekoppelten“ Vakanzen im K-Teilgitter des KTP verständlich.

Die zweifach geladenen Kationen bestimmen in Gegenwart der K-Vakanzen die Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit im KTP, da ihre effektive Beweglichkeit sämtliche Diffusionsprozesse über K-Plätze begrenzt.

Bei Ersatz von  $KNO_3$  durch  $Ba(NO_3)_2$  in der  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$ -Schmelze zeigt sich, daß der Kristall gegenüber  $Rb^+$  und  $Ba^{2+}$  die gleiche Affinität hat. Die Gehalte beider Kationen weisen über die gesamte Austauschtiefe ein konstantes Verhältnis von etwa 3 : 1 auf, welches durch die Nitratschmelze vorgegeben wurde. Bei partiellem Ersatz von  $Ba(NO_3)_2$  durch  $Pb(NO_3)_2$  in einer  $75\text{ RbNO}_3 \cdot (25 - \varphi)\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot \varphi\text{ Pb(NO}_3)_2$ -Schmelze ergeben sich für  $Rb^+$  und  $Pb^{2+}$  vergleichbare Austauschgrade. Werden also sowohl  $Ba^{2+}$  als auch  $Pb^{2+}$  aus der Nitratschmelze dem KTP angeboten, resultiert eine merklich höhere Pb-Affinität des KTP, d. h. der Kristall bevorzugt das leicht polarisierbare Pb-Kation.  $Ba^{2+}$  ist in diesen Fällen nicht im Kristall nachweisbar. Das gefundene Austauschverhalten sollte durch die hohe Polarisierbarkeit und demzufolge stärkere Verformbarkeit des  $Pb^{2+}$  begründet sein.

Bei partiellem Ersatz von  $Ba(NO_3)_2$  durch  $BiONO_3$  bzw.  $La(NO_3)_3$  in einer  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze sind nach dem Ionenaustausch keine mehrfach geladenen Kationen im Kristall signifikant nachweisbar. Ein Indiz dafür, daß dennoch Spuren von  $M^{2+}$  oder  $M^{3+}$  im Kristall vorliegen, ist die deutlich gegenüber dem Rb/K-Ionenaustausch mit einer  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 25\text{ KNO}_3$ -Schmelze erhöhte Rb/K-Diffusionsgeschwindigkeit.

Maximal wurde ein Rb-Austauschgrad von 0,66 ( $K_{0,34}Rb_{0,66}(TiO)PO_4$ ) mit einer Schmelze aus  $75\text{ RbNO}_3 \cdot 12,5\text{ Ba(NO}_3)_2 \cdot 12,5\text{ BiONO}_3$  erzielt. Mit dem Austausch von zwei Dritteln des Kaliums durch Rubidium ist dies der höchste bis jetzt bekannte Wert für den Kationenaustausch im Kontakt mit Nitratschmelzen bei 350 °C. Nach Kontakt des KTP mit dieser Nitratschmelze wurde durch Vergleich von  $D(c)/D(b)$  ein außerordentlich hoher Wert der Anisotropie der Diffusion von bis zu 2000/1 abgeschätzt. Damit wird für die Rb/K-Austauschgeschwindigkeit eine vergleichbare Anisotropie wie für die K/K-Austauschgeschwindigkeit, die aus Leitfähigkeitsmessungen resultiert, gefunden [4]. Sind am Ionenaustausch direkt zweifach geladene Ionen beteiligt, sinkt die Anisotropie auf Werte unter 260.

Die Nitratschmelzen mit mehrfach geladenen Kationen gewährleisten, neben den hohen Austauschgraden und großen Rb/K-Diffusionskoeffizienten, optisch verwendbare Einkristalloberflächen.

Im Falle des  $Rb^+/K^+$ -Austausches ergaben Messungen der Brechzahländerungen Werte des  $\Delta n/\Delta C$ -Verhältnisses von  $1,1 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.}\%$  ionenausgetauschtes  $K^+$ . Im Gegensatz dazu wurden für den

$(0,6 \text{ Rb} + 0,2 \text{ Ba})^+/\text{K}^+$ -Austausch um den Faktor 3 erhöhte Werte des  $\Delta n/\Delta C$ -Verhältnisses ( $2,8 \cdot 10^{-3} / \text{Kat.}\% \text{ ionenausgetauschtes K}^+$ ) gefunden.

Die Resultate aus den Ionenaustauschen mit mehrwertigen Ionen in der Schmelze bildeten die Basis für die Auswahl der Austauschbedingungen zur Herstellung eines optischen Phasengitters. Als optimal erwies sich die  $75 \text{ RbNO}_3 \cdot 25 \text{ Ba(NO}_3)_2$ -Schmelze. Für den Ionenaustausch konnte eine Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  und eine Austauschzeit von 20 min abgeleitet werden.

Es zeigt sich, daß es unter diesen Bedingungen mittels Ionenaustausch im KTP möglich ist, die durch eine Maskierungstechnologie vorgegebene Gitterstruktur bis in eine Tiefe von etwa  $20 \mu\text{m}$  einzubringen.

Untersuchungen der Rb-Verteilung unterhalb der Maskenstruktur an einer KTP-Schnittfläche beleuchten anhand der Verhältnisse von Tiefen- zu Seitendiffusion eine Anisotropie  $D(c)/D(b)$  von 500/1. Dieser experimentelle Befund beweist, daß durch rein thermischen Ionenaustausch an einer strukturierten z-Oberfläche des KTP-Einkristalls extrem schmale und zugleich tiefe Austauschareale erzeugt werden können, die durch die Kristallstruktur des KTP und die daran gekoppelte Anisotropie des Ionenaustauschs bedingt sind.

Der Nutzen der durchgeführten Untersuchungen liegt in der Quantifizierung grundlegender Zusammenhänge zwischen den Materialeigenschaften, den Bedingungen des Ionenaustauschprozesses und den erzeugten Brechzahlprofilen. Die ermittelten Relationen können als Grundlage für eine spezielle Optimierung von Wellenleiter- oder Phasengitterherstellung dienen.

Die Ergebnisse wurden in mehreren Fachzeitschriften publiziert sowie auf internationalen Konferenzen vorgestellt. Gleichzeitig erfolgte eine Darstellung der Resultate im Rahmen des EUREKA-Projektes EU-922 FOTA. Die experimentellen Untersuchungen wurden an der Fachhochschule Jena durchgeführt.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, T. E. Gier: J. Appl. Phys. 47 (11) (1976) 4980
- [2] J. D. Bierlein, C. B. Arweiler: Appl Phys. Lett. 49 (150) (1986) 917
- [3] T. Kudo, K. Fueki: Solid State Ionics, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1990)
- [4] S.-i. Furusawa, H. Hayasi, Y. Ishibashi, A. Miyamoto, T. Sasaki: J. Phys. Soc. Jpn. 62 (1993) 183
- [5] J. P. Ruske: Dissertation, Jena (1996)
- [6] J. D. Bierlein, A. Ferretti, L. H. Brixner, W. Y. Hsu: Appl. Phys. Lett. 50 (18) (1987) 1216
- [7] J. D. Bierlein, H. Vanheerzeele: J. Opt. Soc. Am. B6 (4) (1989) 622
- [8] M. G. Roelofs, P. A. Morris, J. D. Bierlein: J. Appl. Physics 70 (2) (1991) 720
- [9] W. P. Risk: Appl. Phys. Lett. 58 (1) (1991) 19
- [10] J. D. Bierlein, A. Ferretti, M. G. Roelofs: SPIE Vol. 994 Optoelectronic Materials, Devices, Packaging and Interconnects II (1988) 160
- [11] N. Yamada, Y. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 34 (1995) 6407
- [12] J. D. Bierlein, SPIE Vol. 1104 (1989) 2
- [13] J. D. Bierlein, A. Ferretti, M. G. Roelofs: United States Patent 5266092 (1993)
- [14] K. S. Buritskii, E. M. Dianov, V. A. Maslov, V. A. Chernykh, E. A. Shcherbakov: Sov. J. Quantum Electron. 20 (10) (1990) 1280
- [15] Y. S. Liu, D. Dentz, R. Belt: Opt. Letters 9(3) (1984) 76
- [16] L. P. Shi: Dissertation, Köln (1992)
- [17] G. M. Loiacono, R. A. Stolzenberger: Appl. Phys. Lett. (10) (1988) 1498
- [18] W. Kleber: Einführung in die Kristallographie, VEB Verlag Technik Berlin (1983)
- [19] R. Wellendorf, R. Kriegel, Ch. Kaps: Ionics 2 (1996) 222
- [20] R. D. Shannon, C. T. Prewitt: Acta. Cryst. B25 (1969) 928
- [21] P. A. Thomas, A. M. Glazer, B. E. Watts: Acta. Cryst. B46 (1990) 333
- [22] L. Boltzmann: Wiedemanns Ann. Physik 53 (1894) 959
- [23] C. Matano: Jap. J. Physics 8 (1933) 109
- [24] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, T. E. Gier: Chemistry of Materials 1 (1989) 492
- [25] P. F. Bordui, J. C. Jacco, G. M. Loiacono, R. A. Stolzenberger, J. J. Zola: J. Cryst. Growth 84 (1987) 403
- [26] T. Sasaki, A. Miyamoto, A. Yokotani, S. Nakai: J. Cryst. Growth 128 (1993) 950
- [27] P. A. Morris, A. Feretti, J. D. Bierlein, G. M. Loiacono: J. Cryst. Growth 109 (1991) 367
- [28] K. Iliev, P. Peshev, V. Nikolov, I. Koseva, J. Cryst. Growth 100 (1990) 225
- [29] P. F. Schmidt: Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, expert-Verlag Renningen-Malmsheim (1994)
- [30] L. Reimer: Scanning Electron Microscopy, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1985)
- [31] S. J. B. Reed: Cambridge Monographs on Physics (1975)
- [32] N. Ammann, P. Karduck: A further developed Monte Carlo model for the quantitative EPMA of complex samples; in Microbeam Analysis 1990, J. R. Michael, P. Ingram, San Francisco Press, San Francisco (1990) 150
- [33] R. Kriegel, R. Wellendorf, Ch. Kaps, Fres. J. Anal. Chem. 361 (1998) 687
- [34] K. Yron, W. Jeitschko, E. Parthe; J. Appl. Crystallogr. 10 (1977) 73
- [35] R. Kriegel, persönliche Mitteilung

- [36] H. Krischner: Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, Verlag Vieweg Braunschweig (1990)
- [37] H. D. Zellmann: Diplomarbeit, Jena (1995)
- [38] V. I. Voronkova, S. Yu. Stefanovich, V. K. Yanovskii: Sov. J. Quantum Electron. 18 (4) (1988) 480
- [39] T. Hörlin, R. Bolt: Solid State Ionics 78 (1995) 55
- [40] W. Jost: Diffusion, Verlag von Dr. D. Steinkopff Darmstadt (1957)
- [41] H. Schmalzried: Festkörperreaktionen - Chemie des festen Zustandes, Akademie-Verlag Berlin (1973)
- [42] W. Karthe, R. Müller: Integrierte Optik, Akadem. Verlagsgesellschaft Geest & Portig (1991)
- [43] G. Hagner: Dissertation, Jena (1997)
- [44] U. Wicke: Diplomarbeit, Jena (1988)
- [45] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mc Murdie: The American Ceramic Society (1969)
- [46] G. G. Diogenev, I. F. Sarapulova: Russ. J. Inorg. Chem. (1965) 1289
- [47] W. E. Pljuschtschew, I. B. Markina, L. P. Schklower: Doklady Akad. Nauk S.S.S.R 108 (4) (1956) 645
- [48] E. Maumene: Compt. Rend. 97 1215/8 (1883) 1216
- [49] J. W. Döbereiner: Schweiggers J. Chem. Physik 17 241/57, (1816) 242
- [50] C. Duval, C. Wadier: Anal. Chim. Acta 23 257/61 (1960) 258
- [51] K. Laybourn, W. M. Madgin, D. Freeman: J. Chem. Soc. (1934) 139
- [52] L. P. Shi, W. Karthe, A. Rasch: Jpn. Appl. Phys. 33 (1994) 730
- [53] R. Wellendorf, M. Friedrich, Ch. Kaps, F. Schirrmeister: DVM-Bericht 517 (1996) 125
- [54] D. Beyer: Dissertation, Jena (1994)
- [55] N. Yamada, Y. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 6572
- [56] H. Scholze: Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer-Verlag Berlin (1988)
- [57] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim (1964 - 1979)
- [58] L. Pauling: Proc. Roy. Soc. (London) A114 (1927) 181
- [59] V. V. Atuchin, I. N. Bobkov, C. C. Ziling, A. E. Plotnikov, V. N. Semenenko, N. V. Terpugov: SPIE Vol. 1932, Guided-Wave Optics (1991) 152
- [60] M. G. Roelofs, A. Suna, W. Bindloss, J. D. Bierlein: J. Appl. Phys. 76 (9) (1994) 4999
- [61] A. Raizman, D. Eger, M. Oron, J. Cryst. Growth 187 (1998) 25
- [62] M. G. Roelofs, P. A. Morris, J. D. Bierlein: J. Appl. Phys. A 37 (1985) 191

## Bezugszeichenliste

$A_0$	Elektrodenfläche
$a, b, c$	kristallographische Richtungen
$a_0, b_0, c_0$	Gitterkonstanten
$a_x, a_y, a_z$	Komponenten des Vektors <b>a</b>
$A, B, C, D$	Sellmeier-Koeffizienten
$b_x, b_y, b_z$	Komponenten des Vektors <b>b</b>
$C_i$	Konzentration der Kationenkomponente i
$C_{OF}$	Oberflächenkonzentration
$d$	Netzebenenabstand
$d_D$	Diffusionstiefe
$d_{max}$	Eindringtiefe
$D_b$	Diffusionskoeffizient in b-Richtung
$D_c$	Diffusionskoeffizient in c-Richtung
$D_{i/K}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i gegen Kalium im Kristallvolumen
$D_0$	präexponentieller Faktor
$D(C)$	Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Konzentration
$E_0$	Energie der Primärelektronen [keV]
$E_C$	mittlere kritische Anregungsenergie [keV]
$E_A$	Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit
$G$	Gittermaske
$I$	Intensität
$IA$	Ionenaustausch
$I_{max}$	Maximalintensität
$I$	Lichtintensität
$j$	Anzahl einzelner Meßwerte
$j_s$	Stromdichte
$k$	Boltzmannkonstante
Kat.-%	Gehalt an Kationen im Kristall
KZ	Koordinationszahl
$l$	Probendicke
ma.-%	Masseprozent
$m_0$	Masse des Ausgangsmaterials (Einwaage)
$n$	Brechzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante
$n_m$	Modenbrechzahl
$n_p$	Prismenbrechzahl
$n_x, n_y, n_z$	Brechzahlen für x-, y- und z-polarisiertes Licht
$N_m$	effektive Brechzahlen
$N_i$	Anzahl der Ionen i
$n_{TE}$	Brechzahl bei TE-polarisiertem Licht
$n_{TM}$	Brechzahl bei TM-polarisiertem Licht
$r_{ik}$	Komponente des linearen elektrischen Tensors
$r$	Ionenradius
$r_i$	Radius des Ions i
$R_m$	Molrefraktion
RMS	quadratisches Mittel der Abweichung des Rauheitsprofils von der Mittellinie
$R_q$	Mittenrauhwert
$R_x$	seitliche Ausdehnung des Anregungsbereiches bei der Röntgenmikroanalyse
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$U$	Elektrodenspannung
$x, y, z$	Koordinatensystem bezüglich der Symmetrieachsen des Kristalls
$V$	Volumen
$V_K$	Vakanz
$z_0$	Austauschtiefe
$+z, -z$	polare Oberflächen des KTP-Einkristalls

$Z'$	Realteil des komplexen Wechselstromwiderstandes
$Z''$	Imaginärteil des komplexen Wechselstromwiderstandes
$Z_R$	Gleichstromwiderstand
$\alpha_i$	Polarisierbarkeit des Ions i
$\alpha_m$	Einfallswinkel zum Lot auf die Eintrittsfläche des Prismas
$\beta$	Winkel zwischen zwei Vektoren
$\chi_{\text{RbNO}_3}$	Molanteil des $\text{RbNO}_3$ in der Nitratschmelze
$\gamma_i$	Austauschgrad der Komponente i im KTP-Kristall
$\Delta C$	Konzentrationsänderung
$\Delta m$	Masseverlust
$\Delta \alpha$	Polarisierbarkeitsänderung
$\Delta \alpha_m$	Änderung des Einfallswinkels zum Lot auf die Eintrittsfläche des Prismas
$\Delta N_m$	Änderung der effektiven Brechzahlen
$\Delta n$	Änderung der Brechzahl beim Ionenaustausch
$\Delta n_p$	Änderung der Prismenbrechzahl
$\Delta T$	Änderung der Temperatur
$\Delta \alpha$	Änderung der Polarisierbarkeit
$\Delta \alpha_m$	Änderung des Einfallswinkels zum Lot auf die Eintrittsfläche des Prismas
$\Delta \varepsilon$	Änderung des Prismenbasiswinkels
$\varepsilon$	Basiswinkel im Prisma
$\vartheta$	Temperatur
$\Theta$	Glanzwinkel
$\Theta_m$	Einfallswinkel am Wellenleiter
$\varphi$	Molanteil der Nitrate mehrfach geladener Ionen in der Nitratschmelze
$\Phi(\rho c)$	Tiefenverteilungsfunktion
$\mu$	Schwächungskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge des Lichts
$\rho$	Dichte
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$	spezifische elektrische Leitfähigkeit in a-, b- bzw. c-Richtung
$\sigma_0$	präexponentieller Faktor

## **Danksagung**

Mein Dank gilt allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Ich danke insbesondere Herrn Prof. Dr. Ch. Kaps für die sehr interessante Themenstellung, die Möglichkeit die Untersuchungen zu diesem Thema an der Fachhochschule Jena durchführen zu können sowie die zahlreichen wertvollen Diskussionen und Anregungen.

Allen Angehörigen des Fachbereiches Werkstofftechnik danke ich für die mir entgegengebrachte Hilfsbereitschaft. Besonders erwähnen möchte ich die stete Unterstützung durch Herrn Dr. R. Kriegel, der mit wertvollen Anregungen und Diskussionen das Zustandekommen dieser Arbeit sehr gefördert hat sowie Frau M. Friedrich, die mit großem Engagement die Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde durchführte.

Für die Kooperation mit dem Institut für Angewandte Physik bei den Untersuchungen zum Brechzahlprofil möchte ich mich besonders bedanken.

Für die am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen durchgeführten Simulationsrechnungen zur Tiefenverteilung der Anregung bei den EDX-Messungen danke ich Herrn Dr. P. Karduck und Frau S. Richter.

Diese Arbeit wurde mit Mitteln aus dem EUREKA-Projekt EU 922 gefördert, wofür ich mich an dieser Stelle bedanke.

### **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 03.11.1999

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Robert Weidner". The script is cursive and somewhat stylized, with the first name "Robert" and the last name "Weidner" clearly distinguishable.